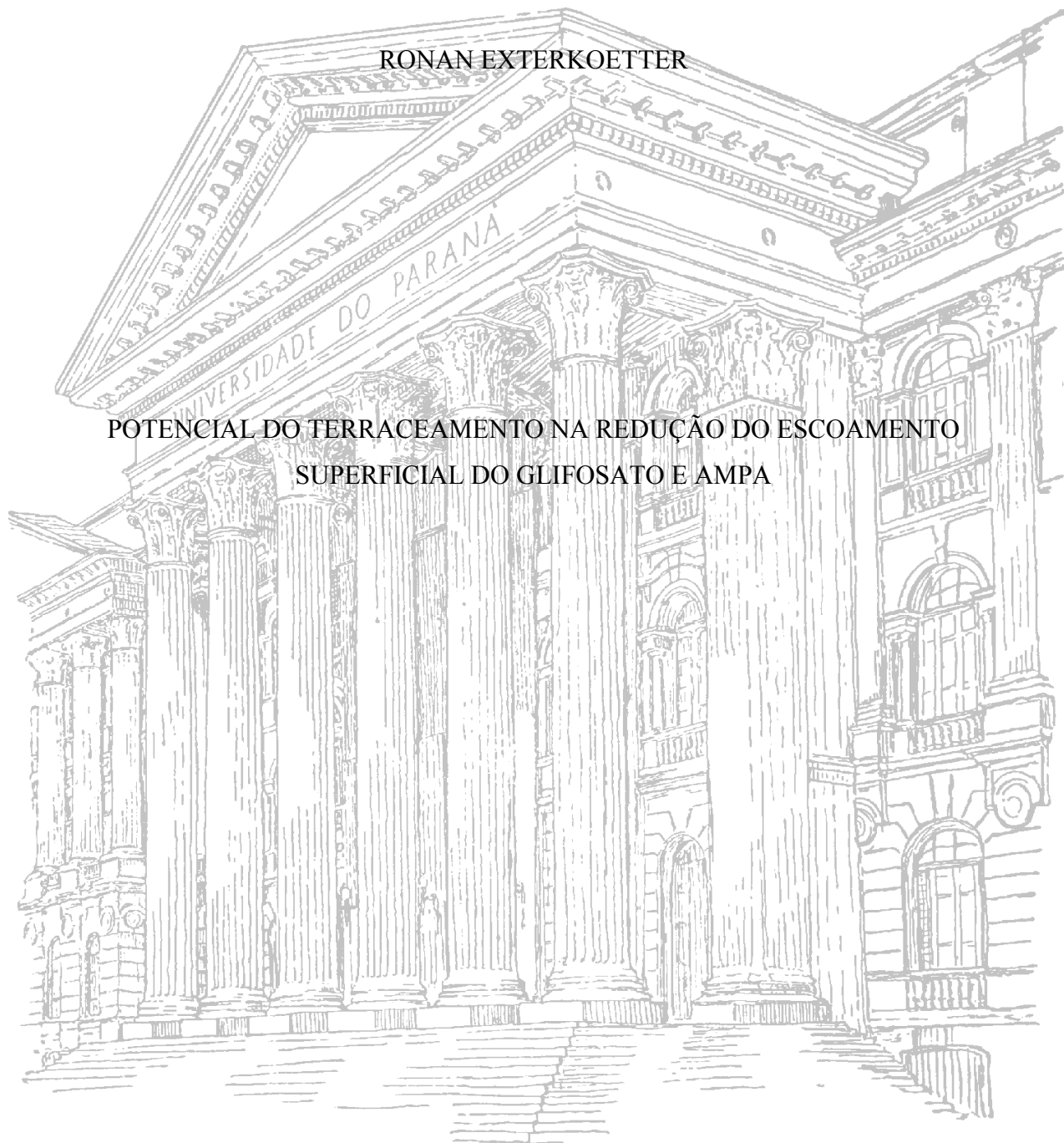


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RONAN EXTERKOETTER

POTENCIAL DO TERRACEAMENTO NA REDUÇÃO DO ESCOAMENTO
SUPERFICIAL DO GLIFOSATO E AMPA



CURITIBA

2018

RONAN EXTERKOETTER

POTENCIAL DO TERRACEAMENTO NA REDUÇÃO DO ESCOAMENTO
SUPERFICIAL DO GLIFOSATO E AMPA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Orientador: Prof. Dr. Danilo Eduardo Rozane

Co-orientadoras: Profª. Dra. Marcela Boroski
Profª. Dra. Aline Theodoro Toci

CURITIBA

2018

E96p Exterkoetter, Ronan
Potencial do terraceamento na redução do escoamento
superficial do glifosato e ampa / Ronan Exterkoetter. -
Curitiba, 2018.
82 f. : il., grafs., tabs.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná.
Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em
Ciências do Solo.
Orientador: Danilo Eduardo Rozane
Coorientadora: Marcela Boroski
Coorientadora: Aline Theodoro Toci

1. Glifosato. 2. Analise cromatografica. 3. Herbicida. 4.
Plantas - Efeito do glifosato. I. Rozane, Danilo Eduardo. II.
Boroski, Marcela. III. Toci, Aline Theodoro. IV. Título. V.
Universidade Federal do Paraná.

CDU 631.859.425



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO
Mestrado e Doutorado



PARECER

A Banca Examinadora designada para avaliar a defesa da Dissertação de Mestrado de **Ronan Exterkoetter**, intitulada: "**Potencial do terraceamento na redução do escoamento superficial de glifosato e AMPA**", do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, após análise do texto e arguição da candidata, emitem parecer pela "**APROVAÇÃO**" do referido Dissertação. O candidato atende assim um dos requisitos para a obtenção do título de **Mestre em Ciência do Solo - Área de Concentração Solo e Ambiente**.

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, em Curitiba, 28 de fevereiro de 2018.


Prof. Dr. Danilo Eduardo Rozane, Presidente


Prof. Dra. Gilcelia Aparecida Cordeiro, Iº. Examinador


Prof. Dr. Vander de Freitas Melo, IIº. Examinador


Prof. Dra. Marcela Boroski, IIIº. Examinador

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Anselmo Exterkoetter e Roseli Fuck Exterkoetter;

Aos meus irmãos Ramon Exterkoetter e Ananda Paola Exterkoetter;

Aos demais Familiares.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais por todo apoio que sempre me deram durante toda a minha jornada acadêmica;

A minha namorada Walquiria Chaves da Silva pela compreensão, dedicação e incentivo frente aos momentos de dificuldade.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Danilo Eduardo Rozane, pela oportunidade e pela orientação, mesmo longe teve presente nos momentos fundamentais no desenvolvimento do trabalho;

As co-orientadoras Profa. Dra. Marcela Boroski e Profa. Dra. Aline Theodoro Toci, pela orientação e pelas discussões nas partes químicas;

A Profa. Dra. Gilcelia Aparecida Cordeiro, pela sua amizade, parceria e ajuda nos momentos difíceis;

A técnica de laboratório Sra. Natalie Toyama pelo auxílio nas análises cromatográficas;

Aos meus colegas de trabalho, Alexandre Della Flora, Cintia Rodrigues Mendonça e Renata Prussak Gabardo, pela ajuda nas dúvidas de análises;

As instituições Itaipu Binacional, Parque Tecnológico de Itaipu (PTI) e Universidade Federal da Integração Latino Americana (UNILA), pelo apoio financeiro e estrutural para o desenvolvimento deste trabalho;

Aos funcionários da Itaipu Binacional, Simone Frederigi Benassi, Jussara Elias de Souza, Lucas Henrique Garcia e Haroldo Virgílio pela estimada ajuda e troca de conhecimentos.

MUITO OBRIGADO!

Alguns poucos fazem acontecer;
Um certo numero de pessoas assistem ao que está acontecendo;
A grande maioria se surpreende com o que aconteceu.

Dr. Harold Reetz

RESUMO

A disseminação de novas práticas agrícolas a partir da revolução verde favoreceu o aumento da utilização de agrotóxicos para o controle de pragas e doenças, sendo o glifosato o herbicida mais utilizado no controle de plantas invasoras. Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do glifosato e de seu principal produto de transformação (AMPA) no que tange aos efeitos de sorção do agrotóxico no solo e avaliar o potencial de mitigação do sistema de terraceamento na contaminação por glifosato e AMPA. Para avaliar o potencial dos terraços na redução da contaminação ambiental pelos analitos foi selecionada uma área, na qual foram coletadas amostras de solo em duas parcelas (com e sem terraço) na lavoura, água coletada de reservatórios nas bases das parcelas e amostras de sedimento do fundo do rio. As amostras de solo e sedimento foram submetidas a um processo de extração, derivatização, extração em fase sólida e análise por cromatografia em fase líquida com detector por fluorescência (CLAE-FD). Dentre os resultados obtidos têm-se que todas as amostras de solo apresentaram a ocorrência de AMPA e 37,5% de glifosato. Nas amostras de água, foram detectadas concentrações elevadas de glifosato nas duas primeiras chuvas após a aplicação do produto comercial, diminuindo significativamente nos eventos pluviométricos seguintes. As concentrações dos analitos foram similares em ambas as parcelas, porém o volume de água escoado na parcela sem terraço foi maior, elevando a quantidade de massa dos analitos carregada. Não foi possível quantificar nenhum dos analitos nas amostras de sedimento de fundo do rio, mas, em 75% das amostras foram detectados a presença de glifosato e AMPA abaixo dos limites de quantificação. Portanto o sistema de terraceamento possui boa eficiência, visto que esta prática limita o livre escoamento da água e reduz os processos erosivos minimizando os danos ambientais.

Palavras-chave: Comportamento ambiental. Glifosato. Terraceamento. Cromatografia em fase líquida. Dinâmica. Micropoluentes.

ABSTRACT

The dissemination of new agricultural practices from the green revolution has favored increased consumption of pesticides for pest and disease control. The glyphosate is the herbicide most used in weed control, but there are few studies related to its environmental behavior, since it presents different characteristics of the other pesticides, as well as its environmental behavior is directly related to the physical-chemical, biological and morphological properties of the soil. Therefore, the objective of this work was to evaluate the effect of glyphosate and its metabolite (AMPA) on the sorption effects of the pesticide in the soil and to consider the mitigation potential of the terracing system in glyphosate and AMPA contamination. To evaluate the potential of the terraces in the reduction of environmental contamination by the analytes, an area was selected, in which water and soil samples were collected in two plots (with and without terrace), in the crop and sediment samples from the bottom of the river. The soil and sediment samples were submitted to extraction, derivatization, solid phase extraction and liquid chromatographic analysis with fluorescence detector. Among the results obtained, all soil samples showed AMPA, and 37.5% showed glyphosate. In the water samples, high concentrations of glyphosate were detected in the first two rains after application of the commercial product, decreasing significantly in the following rainfall events. The concentrations found were similar in both plots, but the volume of water drained in the plot without terrace was higher, increasing the amount of mass of the charged analyte. It was not possible to quantify any of the analytes in the river bottom sediment samples, but in 75% of samples the presence of glyphosate and AMPA were detected below the limits of quantification. Therefore, the terracing system has good efficiency, as this practice limits the free flow of water and reduces erosion processes minimizing environmental damage.

Key-words: Environmental behavior. Glyphosate. Terracing. Liquid chromatography. Dynamics. Micropollutants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Consumo de agrotóxicos e afins (2000-2014).	16
Figura 2. Consumo de agrotóxico nas bacias hidrográficas do Paraná.	17
Figura 3. Os dez Ingredientes Ativos (IA) mais vendidos em 2014.	18
 CAPITULO 1 – GLIFOSATO (REVISÃO)	23
Figura 1.1. Molécula de glifosato	25
Figura 1.2. Dissociação do glifosato de acordo com seu comportamento zwitteriônico	27
Figura 1.3. Degradação parcial da molécula de glifosato.	29
Figura 1.4. Etapa de derivatização. (a) glifosato mais FMOC-Cl; (b) AMPA mais FMOC-Cl	32
 CAPITULO 2 – POTENCIAL DO TERRACEAMENTO NA REDUÇÃO DO ESCOAMENTO SUPERFICIAL DE GLIFOSATO E AMPA	38
Figura 2.1. Consumo de agrotóxicos e afins (2000-2014)	43
Figura 2.2. Consumo de agrotóxico nas bacias hidrográficas do Paraná	44
Figura 2.3. Os dez Ingredientes Ativos (IA) mais vendidos em 2014	54
Figura 2.4. Cromatograma da construção das curvas analíticas de Glifosato e AMPA em solo. Eluição por gradiente utilizando fase móvel ACN: Água acidificada (H ₃ PO ₄ 0,05%), coluna de fase reversa (ACE C18, 250 x 4,6 mm, 5,0 µm), CLAE-FD com comprimentos de excitação de 260nm e emissão 317nm, vazão de 1,0 mL min ⁻¹ e volume de injeção de 20,0 µL	57
Figura 2.5. Quantidade de glifosato escoada em cada parcela (A); Quantidade de AMPA escoada (B)	62

LISTA DE TABELAS

CAPITULO 2 – POTENCIAL DO TERRACEAMENTO NA REDUÇÃO DO ESCOAMENTO SUPERFICIAL DE GLIFOSATO E AMPA 38

Tabela 1. Resultados das análises química e granulométrica do solo e indicação da classe textural, dos horizontes avaliados do solo na área experimental..... 52

Tabela 2. Limites de detecção (LD), de quantificação (LQ) e coeficiente de determinação (r^2), coeficiente angular (a), coeficiente linear (b), para as curvas de glifosato e AMPA nas matrizes água, solo e sedimento 57

Tabela 3. Resultados do teor de glifosato e AMPA na matriz solo nos tratamentos com e sem terraço durante o período estudado..... 58

Tabela 4. Resultado da concentração de glifosato e AMPA nas amostras de sedimento de fundo do córrego durante o período estudado 60

Tabela 5. Resultado das concentrações de glifosato e AMPA nas amostras de água coletadas no reservatório da base das parcelas nos tratamentos com e sem terraço durante o período estudado..... 61

Tabela 6. Efeito Matriz..... 81

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

ADAPAR - Agência de Defesa Agropecuária do Paraná;
Al - Alumínio;
AMPA - Ácido Aminometilfosfônico;
ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária;
BP3 - Bacia Hidrográfica do Paraná 3;
Ca - Cálcio;
CEE - Comunidade Econômica Europeia;
CLAE – Cromatografia em Fase Líquida;
CLAE-FD - Cromatografia em Fase Líquida com Detector por Fluorescência;
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente;
CTC - Capacidade de Troca de Cátions;
EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária;
EPA - United States Environmental Protection Agency;
Fe - Ferro;
FMOC-Cl - Cloriformiato 9-fluorometiloxicarbonila;
H+Al - Hidrogênio + Alumínio;
IAPAR - Instituto Agrônomo do Paraná;
IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis;
IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística;
INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia;
IPARDES - Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social;
K - Potássio;
KH₂PO₄ - Fosfato de Potássio Monobásico;
KOH - Hidróxido de Potássio;
LD - Limite de Detecção;
LQ - Limite de Quantificação;
MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento;
MERC - 2-mercaptoetanol;
Mg - Magnésio;
MMA - Ministério do Meio Ambiente;

MO - Matéria Orgânica;

NEPAR - Núcleo Estadual do Paraná;

NH₄OH - Hidróxido de Amônio;

OPA - o-ftaldialdeído;

P - Fósforo;

SBCS - Sociedade Brasileira de Ciência do Solo;

SiBCS - Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos;

SINDIVEG - Sindicato nacional da indústria de produtos para a defesa vegetal;

UV - Ultra Violeta;

V - Saturação por Bases;

LISTA DE SÍMBOLOS

® - Marca Registrada;

Ω - Ómega;

μ - Mi;

λ – Lambda.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO GERAL	16
2.	CAPÍTULO I: GLIFOSATO (REVISÃO).....	23
2.1.	RESUMO	23
2.2.	ABSTRACT.....	24
2.3.	INTRODUÇÃO.....	25
2.3.1.	Propriedades físico-químicas	26
2.3.2.	Usos	27
2.3.3.	Comportamento no Ambiente	28
2.3.4.	Legislação	30
2.3.5.	Métodos de análise	31
2.4.	CONCLUSÕES.....	32
2.5.	REFERÊNCIAS.....	34
3.	CAPÍTULO II: POTENCIAL DO TERRACEAMENTO NA REDUÇÃO DO ESCOAMENTO SUPERFICIAL DO GLIFOSATO E AMPA	38
3.1.	RESUMO	38
3.2.	ABSTRACT.....	39
3.3.	INTRODUÇÃO.....	40
3.4.	MATERIAL E MÉTODOS	42
3.4.1.	Área de estudo.....	42
3.4.2.	Amostragem	45
3.4.3.	Procedimento Analítico	46
3.4.3.1.	Extração dos analitos do solo e sedimento.....	46
3.4.3.2.	Preparo da amostra e análise cromatográfica.....	47
3.4.3.3.	Validação da metodologia.....	48

3.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
3.5.1. Caracterização do Solo	50
3.5.2. Método analítico.....	55
3.5.3. Análise das Amostras	58
3.6. CONCLUSÕES.....	63
3.7. REFERÊNCIAS.....	64
4. CONCLUSÃO GERAL.....	69
5. REFERÊNCIAS.....	70
APÊNDICES	79
Apêndice 1. Curvas analíticas das diferentes matrizes.	79
Apêndice 2. Precisão: Estudo de repetibilidade para diferentes matrizes.	80
Apêndice 3. Efeito Matriz	80

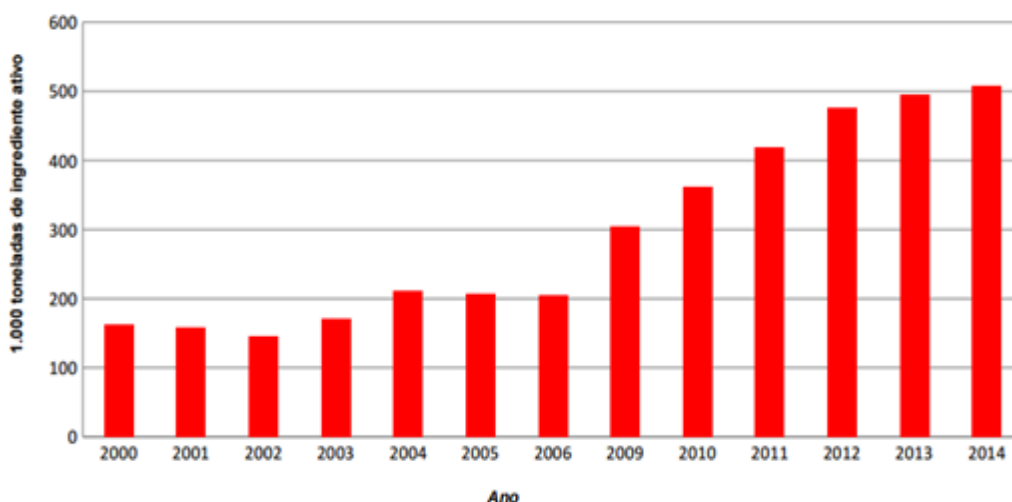
1. INTRODUÇÃO GERAL

A revolução verde foi um marco na modernização da agricultura, desenvolvendo tecnologias capazes de aumentar a produtividade dos sistemas de cultivo, dando força ao setor agropecuário com a criação de plantas adaptadas a diversos climas, solos, resistentes a pragas, doenças e com técnicas mais eficientes para a produção em larga escala (Araújo, 2002).

Com o intuito de produzir alimentos para combater a fome em países em desenvolvimento, o monocultivo e a utilização de produtos químicos no controle de agentes indesejáveis foram rapidamente disseminados em todo o mundo. Os impactos ambientais gerados por este modelo de produção são observados até os dias atuais (Silva, 2010).

Estas tecnologias levaram o Brasil a tornar-se recordista na produção de diversas culturas, tornando-se um dos principais produtores de grãos do planeta (Andrades e Gianimi, 2007). Entretanto, o país também recebe o título de maior consumidor de agrotóxicos do mundo, ultrapassando grandes mercados agrícolas como os Estados Unidos e a China (MMA, 2017). Em um levantamento realizado pelo IBAMA (2017), sobre o histórico da comercialização de pesticidas no Brasil entre 2000 à 2014, é possível visualizar um aumento no consumo a partir de 2009, conforme Figura 1.

Figura 1. Consumo de agrotóxicos e afins (2000-2014).



Fonte: IBAMA / Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto nº 4.074/2002.

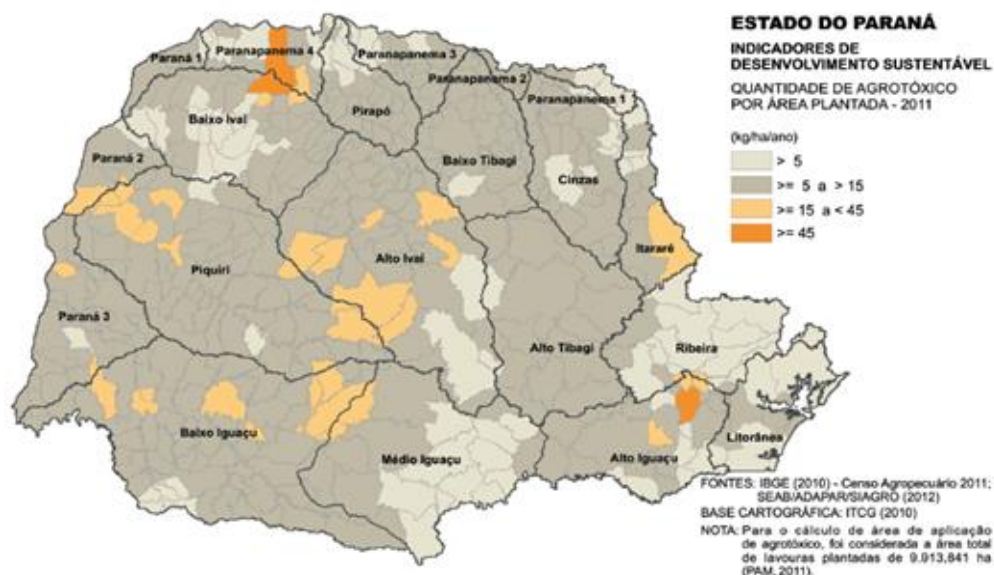
Segundo dados do IBAMA (2017), as regiões que mais consomem agrotóxicos no país são: Centro-Oeste (32,3%), Sul (26,2%), Sudeste (21,4%) e demais regiões (20,1%), sendo as

duas primeiras regiões as principais produtoras de *commodities* agrícolas. Estima-se que os estados do Mato Grosso, Paraná e Rio Grande do Sul, na safra 2016/2017 somaram juntos em torno de 58,8% dos grãos produzidos no país, sendo o Paraná responsável por 17,9% desta quantia (IBGE, 2017).

Um levantamento realizado pelo Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social (IPARDES), sobre ocupação e uso do solo, mostra que a atividade agropecuária é responsável pela ocupação de 78% das extensões territoriais do estado (IPARDES, 2013). As principais culturas empregadas nessas áreas são soja, milho e trigo (IBGE, 2015; IPARDES, 2013), o cultivo destas espécies consome 66% dos pesticidas utilizados nas lavouras, sendo a soja responsável por mais de 50% deste consumo (SINDIVEG, 2015).

Dentre as bacias hidrográficas presentes no estado do Paraná, à BP3 (Bacia Hidrográfica do Paraná 3) apresenta taxas de ocupação de terra para uso agrícola entre 80 a 90% do seu território, prevalecendo o monocultivo de soja com sucessão de culturas para milho e trigo, preferencialmente. Outro fato importante é que a região apresenta altas taxas de consumo de agrotóxicos, ficando acima de $10 \text{ kg}^{-1} \text{ ha}^{-1} \text{ ano}$, sendo que a média estadual está em $9,6 \text{ kg}^{-1} \text{ ha}^{-1} \text{ ano}$ (IPARDES, 2013), conforme pode ser observado na Figura 2.

Figura 2. Consumo de agrotóxico nas bacias hidrográficas do Paraná.



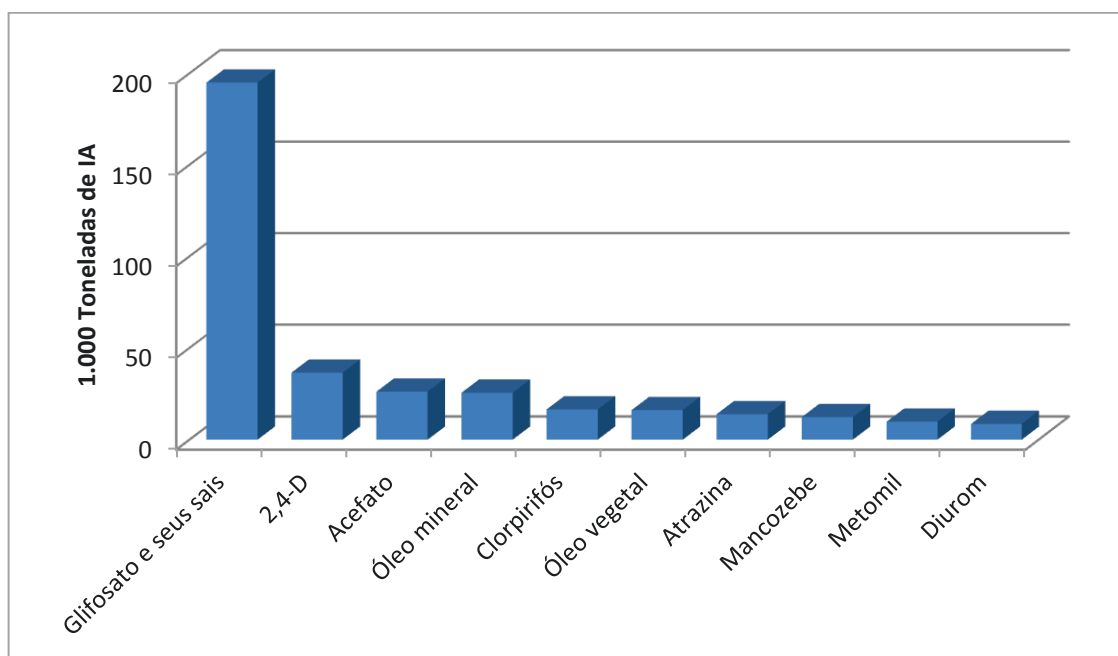
Fonte: IPARDES, 2013.

O consumo pode ser justificado pelo emprego de herbicidas no combate de ervas indesejadas, seguido em menores escalas por inseticidas, fungicidas e demais pesticidas (IPARDES, 2013), sendo o glifosato o principal herbicida consumido no Brasil.

O glifosato ou N-(fosfonometil) glicina é um herbicida amplamente utilizado na dessecação de áreas com sistema de plantio direto ou convencional e responsável pelo controle de plantas invasoras em lavouras geneticamente modificadas (Castro, 2005).

Na Figura 3 observa-se os ingredientes ativos mais comercializados no ano de 2014 no Brasil.

Figura 3. Os dez Ingredientes Ativos (IA) mais vendidos em 2014.



Fonte: IBAMA / Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto nº 4.074/2002. (Adaptado)

Os herbicidas aplicados no cultivo apresentam diferentes destinos no ambiente, que estão diretamente ligados às suas características físico-químicas, frequência de uso, quantidade aplicada, método de aplicação, além das características bióticas e abióticas do ambiente (Prata et al., 2000).

No caso do glifosato, parte do que é aplicado entra em contato com a planta é absorvido pela mesma, parte é perdida por deriva chegando a mananciais, florestas, etc. e grande parte vai para o solo. Após o contato com o solo, o glifosato tende a se ligar

fortemente com o solo a partir de ligações covalentes com os óxidos de ferro e de alumínio, através do radical ácido fosfônico presente na molécula de glifosato, além das ligações de hidrogênio formadas com as substâncias húmicas presentes no solo (Todorovic et al., 2014).

As ligações são influenciadas pelas propriedades físico-químicas do solo, tais como: pH (devido ao comportamento zwitteriônico da molécula de glifosato, sendo capaz de mudar suas cargas de acordo com o pH do meio), matéria orgânica (apresenta grupos funcionais de superfície que serve para a ligação da molécula), minerais presentes no solo (interações iônicas entre os grupos funcionais da molécula e óxidos metálicos presentes no solo), teores de fósforo (compete pelos mesmos sítios de ligação da molécula de glifosato (Castro, 2005; Prata et al., 2000)).

A persistência das moléculas de glifosato e de seu produto de transformação no ambiente varia de acordo com o tipo de solo, condições ambientais e fatores biológicos, portanto apresenta comportamento variável para cada região. Em áreas onde são realizadas aplicações periódicas do produto tendem a apresentar uma degradação mais rápida por já possuírem microorganismos que utilizam essas moléculas como fonte de energia (Toni et al., 2006).

Os solos são constituídos de três fases: sólida, líquida e gasosa. A fase sólida do solo é constituída de matéria inorgânica (minerais) e matéria orgânica (produto da decomposição). A fase líquida e a fase gasosa dividem o espaço poroso do solo, sendo a fase líquida responsável pela nutrição das plantas através da solução nutritiva do solo e a fase gasosa responsável pelo fornecimento de oxigênio e outros gases as raízes e microorganismos ali presentes (EMBRAPA, 2013).

Os Latossolos são as principais classes de solo do Brasil e do Paraná, são formados pelo intemperismo químico denominado latolização, característico pela remoção (lixiviação) da sílica e das bases (Ca, Mg, K) das camadas superficiais, além do enriquecimento do ferro e alumínio e seus respectivos óxidos. Os teores de argilas nestes solos são bastantes variáveis indo de 15 a 80 % (EMBRAPA, 2013).

A fração argila dos Latossolos é composta principalmente por silicatos de alumínio hidratado (caulinita), óxidos de ferro (goethita e hematita) e óxidos de alumínio (gibbsita), componentes que facilitam a adsorção do glifosato (Prado, 2011). Estes tipos de solos apresentam boa aptidão agrícola para culturas anuais e perenes, com características físicas favoráveis e certas limitações devido a sua composição química apresentar em certos casos

níveis elevados de Fe e Al que em altas concentrações são considerados tóxicos às plantas (Prado, 2011). Devido as suas características físicas, se mal manejados esses solos podem sofrer processos erosivos significativos, principalmente em locais com declividade acentuada (IAPAR, 2015).

Segundo Alencar et al. (2006), o escoamento superficial é a movimentação de um fluxo da água sobre a superfície, fato este que ocorre quando a entrada de água exceda a velocidade de infiltração ou o solo atinge a capacidade de campo. Este processo pode causar o transporte de agrotóxicos que ali estavam suspensos ou adsorvidos em material particulado.

Marchesan (2011) menciona que o glifosato por se ligar fortemente á superfície do solo possui maior tendência a ser transportado com os processos erosivos causados pelo escoamento superficial. A proporção do transporte deste herbicida está diretamente ligada às características físicas do solo e do manejo adotado na área.

Práticas conservacionistas visam adotar técnicas capazes de conservar características naturais do solo e/ou fazer com que ele seja menos perturbado possível mantendo suas estruturas originais. Dentre elas pode-se destacar a constante cobertura do solo, rotação de culturas, plantio direto, terraceamento, entre outros (IAPAR, 2015; MAPA, 2012).

O sistema plantio direto contribui para a aceleração da mineralização do glifosato. Isto está associado à palhada aumentar a quantidade e a diversidade biológica no solo, além de acrescer seu metabolismo (Oliveira et al., 2002). Por sua vez, o terraceamento é uma das práticas mais difundidas para o controle da erosão hídrica, serve como barreira física, diminui o comprimento da rampa e consequentemente minimiza os danos causados pelo carregamento de partículas em suspensão (Magalhães, 2013).

Os impactos causados pelas atividades antrópicas no desenvolvimento de práticas agrícolas é um dos principais meios de contaminação do ambiente, sendo os agrotóxicos uma fonte de poluição difusa (Bortoluzzi et al., 2006). Por isso é imprescindível a avaliação de parâmetros físicos e químicos em nível de microbacia hidrográfica, que auxiliem na elaboração de estratégias de manejo que visem a minimização desses riscos (Gomes et al., 2002; Merten e Minella, 2002).

A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) tem sido muito utilizada para a análise de agrotóxicos e seus subprodutos a partir de matrizes ambientais complexas, como água, solo e sedimentos, por ser um método que apresenta elevada eficiência de separação, sensibilidade e seletividade (Aulakh et al., 2005).

A cromatografia é um método físico-químico de separação. É uma técnica na qual os componentes a serem separados se encontram em duas fases: uma fixa, denominada de fase estacionária e outra que é um fluido, denominada fase móvel (Degani et al., 1998).

Para que seja possível a identificação e a quantificação do herbicida é necessário estabelecer e validar um método onde os resultados tenham credibilidade (Lanças, 2004). A validação é necessária para garantir que os dados sejam confiáveis (Ribani et al, 2004). Na validação do método é necessário observar alguns parâmetros, tais como: seletividade, linearidade, faixa de trabalho, precisão, exatidão, limites de detecção e quantificação (Ribani et al, 2004; ANVISA, 2003; INMETRO, 2016).

O teste de seletividade é realizado comparando os sinais de uma matriz isenta do composto de interesse com uma matriz fortificada com padrão, para a identificação de interferentes nos mesmos tempos de retenção dos compostos que estão sendo identificados (Ribani et al., 2004).

A linearidade é a capacidade de um procedimento analítico fornecer resultados confiáveis dentro de uma faixa de trabalho proporcionais à concentração do analito na amostra (INMETRO, 2016). Faixa de trabalho é o intervalo entre a menor e a maior concentração do analito na amostra, desde que o método analítico tenha níveis aceitáveis de precisão, exatidão e linearidade (INMETRO, 2016).

A precisão avalia a capacidade dos resultados se assemelharem entre si e representa a dispersão de resultados para uma mesma amostra. A precisão é expressa como o desvio padrão relativo ou coeficiente de variação (CV, usualmente expresso em %). O coeficiente de variação é calculado de acordo com a equação 1, (INMETRO, 2016).

$$CV = \frac{\text{desvio padrão}}{\text{concentração média calculada}} \times 100 \text{ (Eq. 1)}$$

Exatidão representa o grau de concordância entre o valor encontrado experimentalmente com o valor esperado (concentração teórica). Sua determinação é realizada utilizando no mínimo três diferentes concentrações (baixa, média e alta), e pelo menos cinco determinações por concentração. Os erros não devem exceder os 20% (INMETRO, 2016).

Limite de detecção (LD) de um procedimento analítico é a menor quantidade de analito na amostra que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada

(INMETRO,2016). Existem alguns métodos para a determinação do LD, porém um método bem aceito pela comunidade academica para a do LD utiliza a razão da estimativa do erro do coeficiente linear e a inclinação da curva, multiplicado por 3,3.

$$LD = \frac{\text{estimativa do erro do coeficiente linear}}{\text{inclinação da curva}} \times 3,3 \text{ (Eq. 2)}$$

Limite de quantificação (LQ) é a menor quantidade do analito que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis. A determinação do LQ utiliza a mesma razão do limite de detecção, porém multiplicada por 10 (INMETRO, 2016).

$$LQ = \frac{\text{estimativa do erro do coeficiente linear}}{\text{inclinação da curva}} \times 10 \text{ (Eq. 3)}$$

Uma vez estabelecida o LD e o LQ, esses devem ser confirmados por meio da análise de amostras independentes.

O presente trabalho teve como objetivos fazer uma breve revisão sobre o herbicida glifosato e avaliar o potencial de mitigação do sistema de terraceamento de um Latossolo Vermelho na contaminação por glifosato e AMPA no solo, água de escoamento e sedimento de fundo do rio.

2. CAPÍTULO I: GLIFOSATO (REVISÃO)

2.1. RESUMO

O modelo de agricultura moderna tem incentivado o aumento no uso de agrotóxicos, dentre eles destaca-se na classe dos herbicidas o glifosato (N-(fosfonometil)glicina), utilizado no plantio direto para dessecação de lavouras, limpeza de áreas urbanas e controle de plantas invasoras. O objetivo desta revisão é descrever brevemente o uso, comportamento ambiental, legislação e métodos de determinação da molécula, com enfoque nos efeitos de sorção do glifosato no solo. O glifosato age no sistema circulatório da planta impedindo a produção de enzimas essenciais para seu desenvolvimento, ocasionando a sua morte. Quando utilizado, tende a ligar-se fortemente com o solo, perdendo assim sua função herbicida. Esta ligação ocorre através do radical do ácido fosfônico sendo semelhante à ligação feita pelo fosfato inorgânico. O processo de sorção pode ser mais ou menos forte de acordo com as características físico-químicas e morfológicas dos diferentes solos onde são depositados. O principal meio de degradação da molécula é através da ação microbiana, gerando assim seu principal metabólito, AMPA. Essa degradação também influencia na persistência desses analitos no ambiente variando de acordo com as condições de cada local, podendo ser de alguns dias até anos. Atualmente não existem na legislação limites para o glifosato e AMPA em amostras de solo e sedimentos, os valores máximos permitidos em amostras de água variam de acordo com os órgãos reguladores e fiscalizadores. Estudos relacionados à determinação, monitoramento e desenvolvimento de técnicas capazes de detectar o glifosato no ambiente são crescentes na comunidade acadêmica. As técnicas mais empregadas na avaliação deste analito envolvem cromatografia em fase líquida. O baixo custo e a alta eficiência são os principais fatores pelo alto consumo deste herbicida, com isso cresce a importância do entendimento do comportamento e dinâmica dessas moléculas no ambiente.

Palavras-chave: Sorção, degradação, persistência, legislação, técnicas cromatográficas.

2.2. ABSTRACT

The model of modern agriculture has encouraged the increase in the consumption of pesticides, among them stands out in the class of the herbicides the glyphosate (N-(fosfonometil)glicina), used in the no-tillage for the desiccation of crops, the cleaning of urban areas and the control of weeds. The objective of this review is to briefly describe the use, environmental behavior, legislation and methods of determination of the molecule, focusing on the sorption effects of glyphosate in the soil. Glyphosate acts in the circulatory system of the plant preventing the production of enzymes essential for its development, leading to its death. When used, it tends to bind strongly with the soil, thus losing its herbicidal function. This bond occurs through the phosphonic acid radical being similar to the bond made by inorganic phosphate. The sorption process can be more or less strong according to the physicochemical and morphological characteristics of the different soils where they are deposited. The main means of degradation of the molecule is through the microbial action, thus generating its main metabolite, AMPA. This degradation also influences the persistence of these analytes in the environment varying according to the conditions of each site, from a few days to years. Actually there aren't in the legislation limits for glyphosate and AMPA in soil samples and sediments, the maximum values allowed in water samples vary according to the inspection agency. Studies related to the determination, monitoring and development of techniques able of detecting glyphosate in the environment are increasing in the academic community. The techniques most used in the evaluation of this analyte involve liquid or gas chromatography. Low cost and high efficiency are the main factors due to the high consumption of this herbicide, which increases the importance of understanding the behavior and final destination of these molecules.

Key-words: Sorption, degradation, persistence, legislation, chromatographic techniques.

2.3. INTRODUÇÃO

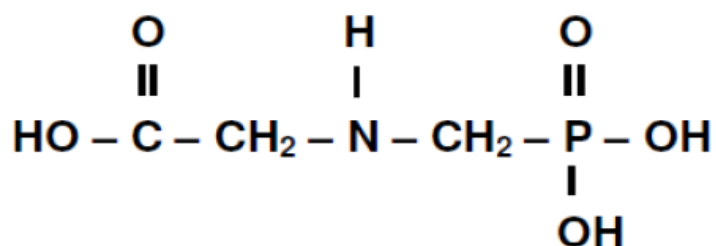
Desde o início da agricultura as plantas espontâneas, também conhecidas como invasoras, indesejadas ou daninhas se estabelecem em áreas de cultivos e acabam competindo por água, luz e nutrientes com as plantas de interesse econômico. Esta competição reduz o crescimento e diminui os rendimentos na produção das plantas cultivadas (Carvalho et al., 2007).

À medida que a agricultura foi se desenvolvendo, diversas técnicas para o controle dessas plantas invasoras foram sendo empregadas, dentre elas: o uso de queimadas, capina manual ou mecânica e o controle químico, muito utilizado atualmente (Martins, 2005).

Dentre os compostos mais utilizados no combate das plantas invasoras, tem-se destaque ao herbicida glifosato. Isto se deve pelo seu largo espectro de ação e eficiente controle das plantas daninhas (Oliveira et al., 2002). A molécula foi descoberta em 1950 e era utilizada como um quelante industrial. Em 1974 o glifosato foi aprovado para a comercialização com função herbicida, ganhando o nome de Roundup[®], sendo de propriedade da Monsanto Company, maior produtora do mundo deste herbicida (Galli e Montezuma, 2005). No Brasil o glifosato começou a ser comercializado em 1978 e seis anos depois o país já começara a produzi-lo.

O herbicida normalmente apresenta em sua formulação comercial o sal de glifosato, mais o equivalente ácido de glifosato e substâncias inertes (surfactantes), que auxiliam na absorção do produto pelas plantas. A molécula de glifosato é composta de um grupo amina, carboxilato e um grupo fosfato (figura 1).

Figura 1.1. Molécula de glifosato;



Fonte: Yamada e Castro, 2007.

O produto é classificado como organofosforado não seletivo, sistêmico, pós-emergente e de grande sucesso pela sua alta eficiência e baixa toxicidade em relação ao homem (Souza et al., 2006; Queiroz et al., 2011). As vendas deste ingrediente ativo e seus sais representa 60% do mercado mundial de herbicidas não seletivos (Amarante et al., 2002).

O elevado uso deste ingrediente ativo tem chamado à atenção da comunidade científica para os potenciais riscos de contaminação ambiental e se torna imprescindível o estudo mais detalhado do seu comportamento no ambiente. Sendo assim o objetivo deste trabalho foi realizar um levantamento bibliográfico sobre o herbicida glifosato.

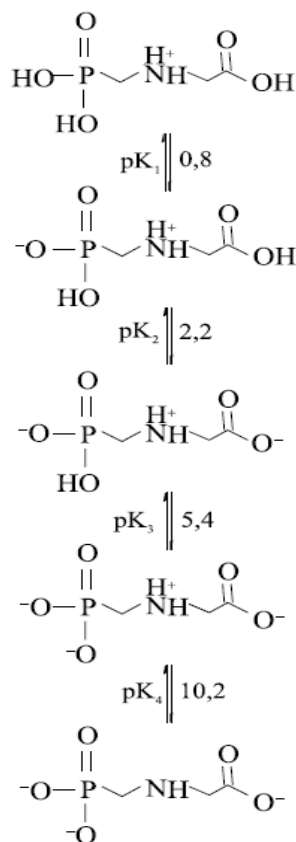
2.3.1. Propriedades físico-químicas

O herbicida glyphosate, N-(fosfonometil)-glicina, é um ácido orgânico fraco apresenta fórmula molecular $C_3H_8NO_5P$, massa molecular $169,1 \text{ g mol}^{-1}$, em condições ambientais é um sólido cristalino bastante solúvel em água e pouco em solventes orgânicos.

Os valores das constantes de dissociação (pK_a) são: $pK_1 = 0,8$; $pK_2 = 2,2$; $pK_3 = 5,4$ e $pK_4 = 10,2$, ilustrados na figura 2. O glifosato apresenta comportamento zwitteriônico, ou seja, possuem em sua estrutura grupos carregados com cargas opostas, podendo assumir diversas cargas dependendo do pH. Os grupos fosfato e carboxílico têm maior caráter ácido que o amônio (Amarante et al., 2002).

Em pH abaixo de 0,8 o glifosato apresenta carga positiva e protonação no grupo amino. À medida que o pH sobe inicia-se a dissociação dos hidrogênios ligados aos oxigênios e por último o hidrogênio ligado ao nitrogênio. Em pH superior a 10,2 a molécula de glifosato encontra-se totalmente dissociada.

Figura 1.2. Dissociação do glifosato de acordo com seu comportamento zwitteriônico.



Fonte: Amarante et al., (2002).

2.3.2. Usos

Atualmente, no Brasil, o glifosato tem registro para as culturas de soja, milho, trigo, algodão, feijão, arroz, café, cana de açúcar, fumo, ameixa, banana, cacau, citros, coco, maçã, mamão, nectarina, pera, pêssego, uva, pastagens, azevém, aveia preta, seringueira e pinus (Roundup, 2017).

O herbicida age como um inibidor da enzima 5-enolpiruvilshikimato-fosfato sintase (EPSPS), sendo este responsável pela síntese de aminoácidos aromáticos essenciais para o desenvolvimento das plantas (Yamada e Castro, 2007). Após ser absorvido pelas folhas a N-(fosfometil)glicina é translocada por toda a planta através do floema, ocasionando a paralização do crescimento e posterior morte por deficiência metabólica (Amarante et al., 2002). Os sintomas observados nos vegetais submetidos a aplicação do produto são: clorose foliar, seguida de necrose, enrugamento e necrose de meristema e rizomas. Este processo pode levar de dias a semanas (Yamada e Castro, 2007).

É amplamente utilizado na limpeza de áreas com sistema de plantio direto, dessecação de lavouras, eliminação de plantas invasoras em lavouras geneticamente modificadas e controle de ervas daninhas em áreas não agrícolas (Castro, 2005). Houve um aumento na utilização desta molécula a partir do surgimento das plantas geneticamente modificadas tolerantes ao glifosato, proporcionando um eficiente controle das plantas espontâneas por um menor custo. A soja RR (Roundup Ready[®]) é um exemplo clássico, pois acarretou em mudanças no manejo de controle das plantas daninhas, permitindo a aplicação do glifosato após a emergência das plantas de soja (Velini et al., 2009).

Quando utilizada em culturas transgênicas, a molécula não é assimilada metabolicamente pelas plantas, tornando-as tolerantes ao herbicida devido à inserção de um gene (CP4) da bactéria *Agrobacterium* (Souza, 2004). No entanto, já se observa o surgimento de plantas invasoras resistentes ao glifosato. Tal fato tem sido apontado pelo uso excessivo do produto, em doses diferentes das recomendadas pela bula ou até mesmo pelo uso de outros herbicidas com o mesmo mecanismo de ação em sistemas intensivos de cultivo (Christoffoleti et al., 2004).

Segundo a Weed Science (2008), no Brasil, tem-se o registro de pelo menos cinco plantas daninhas resistentes ao glifosato. Dentre elas o azevém (*Lolium multiflorum*), amendoim bravo (*Euphorbia heterophylla*), capim amargoso (*Digitaria insularis*) e dois tipos de buva (*Conyza canadenses*, *Conyza bonariensis*).

Todas essas espécies de plantas daninhas já são encontradas no estado do Paraná.

2.3.3. Comportamento no Ambiente

O ambiente é um conjunto de sistemas muito complexos e diversos fatores podem influenciar no comportamento da molécula e seu destino final. Parte do glifosato aplicado atinge o alvo (plantas daninhas), parte pode ser perdida por deriva e grande parte é depositada no solo (Queiroz et al., 2011). Após atingir o solo, a molécula perde sua função herbicida e tende a se ligar fortemente com a fração coloidal do solo (Prata et al., 2000).

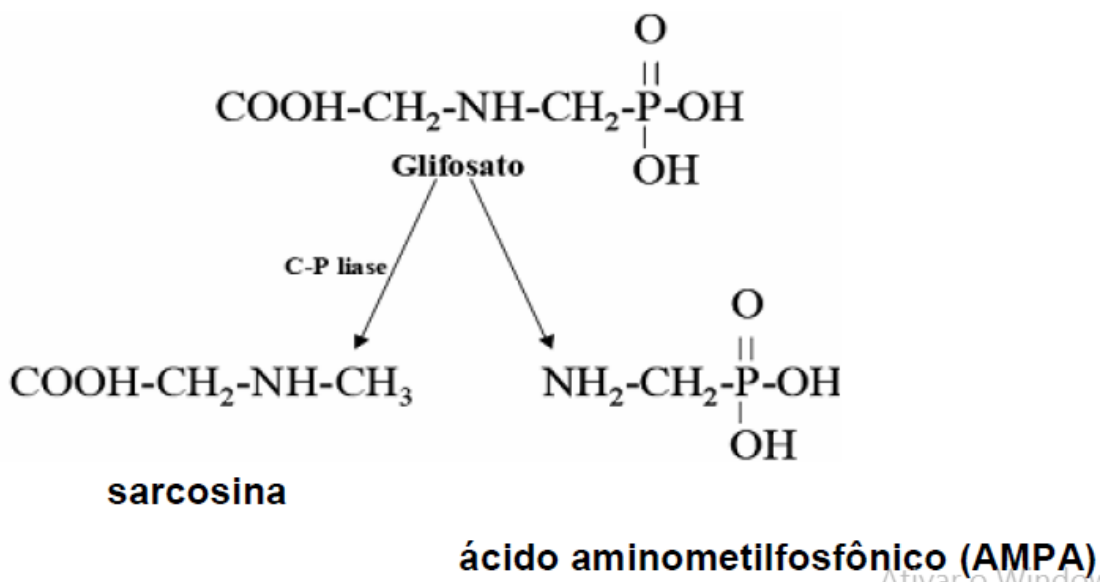
A adsorção consiste na transição do soluto em fase aquosa para superfície da matriz sólida (solo), este processo retarda ou impede o movimento da molécula no perfil do solo. A adsorção é influenciada por diferentes mecanismos como, densidade, textura, pH, capacidade de troca catiônica (CTC), matéria orgânica, teores de ferro, alumínio e fósforo. A ligação com

as partículas de solo ocorre através do radical ácido fosfônico presente na molécula de glifosato e pode ser considerada semelhante a ligação realizada pelo fosfato inorgânico com o solo (Prata et al., 2000).

Esta ligação pode ser mais ou menos forte de acordo com as características físico-químicas do solo, sendo que em pH entre 4 e 8, tem-se como ânion di- ou tri-valentes fortes afinidades para cátions trivalentes de Al^{3+} e Fe^{3+} (Barja e Afonso, 2005).

Após se adsorver, a molécula de herbicida tende a sofrer degradação microbiana, sendo este processo o principal meio de transformação, diminuindo assim a persistência daquele no ambiente. Segundo Andrighetti et al. (2014) a degradação do glifosato é realizada principalmente pela ação enzimática (oxidoredutases e transaminases) de microorganismos presentes no solo, que utilizam o carbono como fonte de energia. A degradação microbiana do glifosato normalmente é parcial (metabolização), gerando seu principal produto de degradação o ácido aminometilfosfônico (AMPA) e secundariamente a sarcosina (Figura 3). Por sua vez, os produtos da degradação final (mineralização) do glifosato são complexos fosfonados, dióxido de carbono e amônia (Barja e Afonso, 2005).

Figura 1.3. Degradação parcial da molécula de glifosato.



Fonte: Galli e Montezuma, 2005.

Segundo Araújo (2002), a persistência do glifosato está ligada aos processos de transformação (degradação total, metabolização), remoção (escoamento superficial, lixiviação, volatilização, entre outros), condições climáticas (temperatura, umidade, etc) e condições ambientais (presença de microorganismos, fatores pedogenéticos).

Em regiões de baixas temperaturas o glifosato e o AMPA chegaram a apresentar tempos de meia vida de até 28 meses após a aplicação do produto comercial (Laitinen et al., 2009; Stenrød et al., 2005). A meia-vida desses analitos em um Latossolo vermelho em condições tropicais variou de 28 dias para glifosato e 90 dias para o AMPA, sendo que a quantidade de AMPA foi 1,5 vezes maior em amostras que já haviam sido previamente tratadas com glifosato do que em amostras que receberam uma única aplicação, caso que indica certa acumulação e persistência deste analito (Araújo et al 2003).

Estudo realizado por Roy et al. (1989), visando observar o movimento do glifosato e seu produto de transformação no perfil do solo, comprovou forte ligação destes analitos com as camadas superficiais, não sendo capaz de detectar a presença destes em camadas abaixo dos dez centímetros de profundidade. Essa adsorção na camada superficial requer uma série de cuidados para a perda destes analitos junto ao transporte de partículas de solo em processos erosivos (Castro, 2005).

Apesar dos benefícios imediatos, a aplicação continua e inadequada deste herbicida pode gerar diversos problemas, dentre eles, desequilíbrio nos balanços ecológicos, resíduo nos alimentos e contaminação de outros ecossistemas. As populações aquáticas são afetadas diretamente por resíduos de glifosato. A contaminação seja ela por aplicação direta no controle de plantas aquáticas, deriva ou a partir do escoamento superficial acarretam na diminuição de fitoplâncton, base da cadeia alimentar aquática (Cedergreen e Strelbig, 2005).

2.3.4. Legislação

Os limites máximos permitidos para este herbicida no ambiente são bastante variáveis em âmbito internacional. A comunidade econômica Européia (CEE) estipulou em sua diretiva (98/83/CE) o valor máximo permitido de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ para qualquer pesticida em água potável, desde que a concentração total não ultrapasse $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$. A agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (EPA) estabelece um valor de $700 \mu\text{g L}^{-1}$ de glifosato para água potável (EPA, 2017; CEE, 1998).

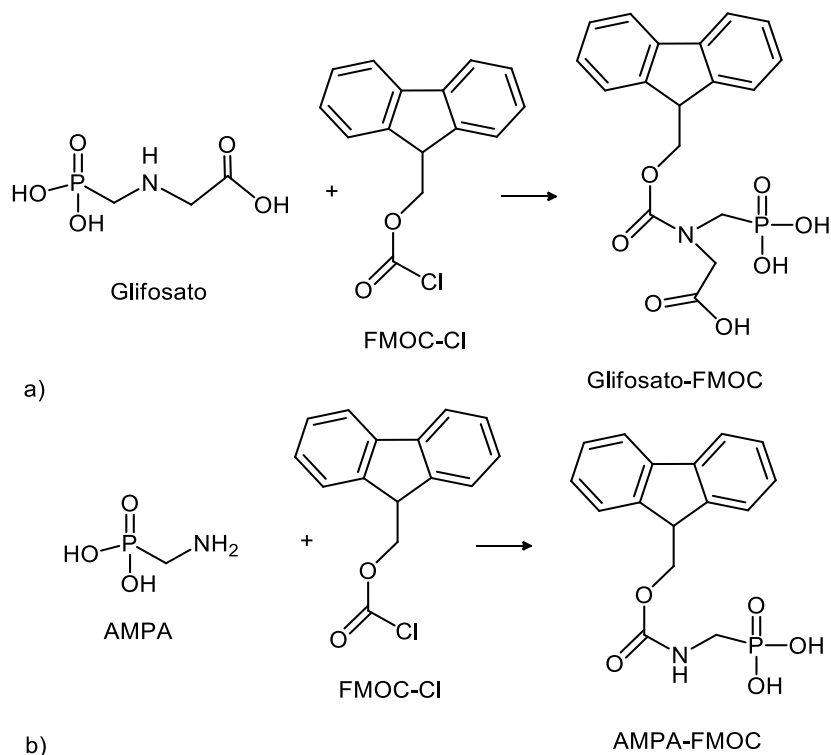
No Brasil, o ministério da saúde através da portaria nº 2.914/2011 estabeleceu padrões de potabilidade referentes a teores de alguns nutrientes e agroquímicos encontrados na água destinada ao consumo humano. O valor máximo permitido para o glifosato em amostras de água é de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ (Brasil, 2011). A resolução CONAMA nº 357/2005, que classifica os corpos hídricos quanto ao seu enquadramento e determina o valor máximo de glifosato nas águas superficiais dispõe que em rios de classe 2, ou seja, que podem ser destinados ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional, são aceitáveis níveis de até $65 \mu\text{g L}^{-1}$ de glifosato.

No entanto, não existe na legislação Brasileira ou mundial um valor de referência para este agroquímico e seu principal metabólito (AMPA) na matriz solo ou sedimento (Amarante et al., 2002).

2.3.5. Métodos de análise

Atualmente os métodos mais utilizados para a determinação do glifosato e seu metabólito envolvem separação cromatográfica (Stalicas e Konidori, 2001), seja ela, cromatografia em fase líquida, gasosa ou de camada delgada. Dentre elas, pode-se destacar a cromatografia em fase líquida, muito empregada na análise destes analitos, utilizando detectores com ultravioleta (UV) (Catrinck et al., 2014; Peruzzo et al., 2008; Silva et al., 2015), massas (Aparicio et al., 2013; Bernal et al., 2012; Botero-Coy et al., 2013; Daouk et al., 2013; Okada et al., 2016), ou por fluorescência (Andrigueti et al., 2014; Baez et al., 2014, Druart et al., 2011; Hanke et al., 2008). Visto que as moléculas de glifosato e AMPA não são cromóforas, para que ocorra a detecção por fluorescência é necessária uma etapa de derivatização (figura 4) para a inserção de um composto fluorescente que seja perceptível pelo detector. O processo de derivatização é realizado em grande parte com o cloriformiato 9 fluorometiloxicarbonila (FMOC-Cl) ou com o-ftaldialdeído na presença de 2-mercaptoetanol (OPA- MERC), podendo ser encontrados outros tipos de derivatizantes (Koskinen et al., 2015).

Figura 1.4. Etapa de derivatização. (a) glifosato mais FMOC-Cl; (b) AMPA mais FMOC-Cl.



Fonte: Catrinck et al., 2014.

A cromatografia em fase gasosa também é empregada, porém, necessita-se realizar a conversão do analito em um composto volátil para ser identificado em uma série de detectores (Ding et al., 2015; Koskinen et al., 2015).

Apesar de menos conhecidas e pouco utilizadas, existem outras técnicas na determinação destes analitos em amostras ambientais, entre elas: ressonância magnética nuclear, métodos espectrofotométricos, polarografia e eletroforese (Amarante et al., 2002).

2.4. CONCLUSÕES

Por apresentar o comportamento zwitteriônico a molécula de glifosato possui características químicas bastante específicas, podendo ligar-se ionicamente a grupos funcionais com cargas positivas e com cargas negativas, o que lhe difere da maioria dos pesticidas utilizados no mercado. Este comportamento varia de acordo com as características do local onde é depositado, influenciando assim nos estudos realizados para a determinação da presença deste analito no ambiente.

Por ser o herbicida mais consumido no Brasil e no mundo e pela inexistência de alguns limites na legislação, tornam-se necessários estudos mais detalhados para identificar seu comportamento em diferentes ambientes e assim minimizar os possíveis danos causados por ele.

2.5. REFERÊNCIAS

- Amarante Jr., O. P.; Santos, T. C. R. Métodos de extração e determinação do herbicida glifosato: breve revisão. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 420-428, 2002.
- Andrighetti, M. S.; Nachtigall, G.R.; Queiroz, S. C. N.; Ferracini, V. L.; Ayub, M. A. S. Biodegradação de glifosato pela microbiota de solos cultivados com macieira. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 38, p. 1643-1653. 2014.
- Aparicio, V. C.; Gerónimo, E.; Marino, D.; Primost, J.; Carriquiriborde, P.; Costa, J. L. Environmental fate of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters and soil of agricultural basins. **Chemosphere**, v. 1, p. 1-8, 2013.
- Araújo, A. S. F. **Biodegradação, extração e análise de glifosato em dois tipos de solos**. 83 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Setor de Microbiologia Agrícola. Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba – SP, 2002.
- Araújo, A. S. F.; Monteiro, R. T. R.; Abakerli, R. B. Effect of glyphosate on the microbial activity of two Brazilian soils. **Chemosphere**, v. 52, p. 799–804, 2003.
- Baez, M. E.; Fuentes, E.; Espina, M. J.; Espinoza, J. Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in aqueous soil matrices: A critical analysis of the 9-fluorenylmethyl chloroformate derivatization reaction and application to adsorption studies. **Journal Sep. Science**, v.37, p. 3125–3132, 2014.
- Barja, B. C.; Afonso, M. S. Aminomethylphosphonic and glyphosate adsorption onto goethite: a comparative study. **Enviroment Science Technologic**, v. 39, p. 585-582, 2005.
- Bernal, J.; Martin, M. T.; Soto, M. E.; Nozal, M. J.; Marotti, I.; Dinelli, G.; Bernal, J. L. Development and Application of a Liquid Chromatography-Mass Spectrometry Method to Evaluate the Glyphosate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 1, p. 1-10, Abril de 2012.
- Botero-Coy, A. M.; Ibáñez, M.; Sancho, J. V.; Hernández, F. Improvements in the analytical methodology for the residue determination of the herbicide glyphosate in soils by liquid chromatography coupled to mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1292, p. 132– 141, 2013.
- Brasil. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. **Ministério da Saúde**. Brasília – DF, 12 de Dezembro de 2011. Disponível em: <http://bvsmis.saude.gov.br/bvsmis/saudelegis/gm/2011/anexo/anexo_prt2914_12_12_2011.pdf> Acesso em: 26 de Abril de 2017.
- Carvalho, L. B.; Bianco, S.; Pitelli, R. A.; Bianco, M. S. Estudo comparativo do acumulo de massa seca e macronutrientes por plantas de milho var. BR-106 e *Brachiaria plantaginea*. **Planta Daninha**, v. 25, p. 293-301, 2007.

Castro, A. S. **Avaliação pontual da degradação e transporte do herbicida glifosato no solo da bacia do arroio Donato – Pejuçara (RS)**. 102 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 2005.

Catrinck, T. C. P. G.; Dias, A.; Aguiar, M. C. S.; Silvério, F. O.; Fidêncio, P. H.; Pinho, G. P. A Simple and Efficient Method for Derivatization of Glyphosate and AMPA Using 9-Fluorenylmethyl Chloroformate and Spectrophotometric Analysis. **Journal Brailian Cheminical Societive**, v. 25, n. 7, p. 1194-1199, 2014.

Cedergreen, N.; Strelbig, J. C. The toxicity of herbicides to non-target aquatic plants and algae: assessment of predictive factor and hazard. **Pesticide Management Science**, v. 61, p. 1152-1160, 2005.

CEE – Comunidade Economica Européia. Directiva 98/83/CE do Conselho de 3 de Novembro de 1998 relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX%3A31998L0083>> Acesso em: 26 de Nov. de 2017.

Christoffoleti, P. J.; Ovejero, R. F. L.; Carvalho, J. C. Aspectos de resistência de plantas daninhas e herbicidas. **Associação Brasileira de Ação à Resistência de Plantas aos Herbicidas**, v. 2, p. 37-42, 2004.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Ministério do Meio Ambiente**, Brasília – DF, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>> Acesso em: 22 Nov. de 2017.

Daouk, S.; Grandjean, D.; Chevre, N.; Alencastro, L. F.; Pfeifer, H. The herbicide glyphosate and its metabolite AMPA in the Lavaux vineyard area, western Switzerland: Proof of widespread export to surface waters. Part I: Method validation in different water matrices. **Journal of Environmental Science**, 48, p. 717–724, 2013.

Ding, J.; Guo, H.; Liu, W.; Zhang, W.; Wang, J. Current progress on the detection of glyphosate in environmental samples. **Journal of Science and Applications: Biomedicine**, v. 3, p. 88-95, 2015.

Druart, C.; Delhomme, O.; Vaufleury, A.; Ntcho, E.; Millet, M. Optimization of extraction procedure and chromatographic separation of glyphosate, glufosinate and aminomethylphosphonic acid in soil. **Chem.**, v. 399, p. 1725–1732, 2011.

EPA - United States Environmental Protection Agency. National Primary Drinking Water Regulations. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations#three>> Acesso em: 26 de Nov. de 2017.

Galli, A. J. B.; Montezuma, M. C.; Alguns aspectos da utilização do herbicida glifosato na agricultura. São Paulo – SP, Monsanto do Brasil, p. 66, 2005.

Hanke, I.; Singer, H.; Hollender, J. Ultratrace-level determination of glyphosate, aminomethylphosphonic acid and glufosinate in natural waters by solid-phase extraction followed by liquid chromatography–tandem mass spectrometry: performance tuning of derivatization, enrichment and detection. **Environmental Chemistry**, v. 391, p. 2265–2276, 2008.

Koskinen, W. C.; Marek, L. J.; Hall, K. E. Analysis of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in water, plant materials and soil. **Pesticide Management Science**, v. 72, p. 423–432, 2015.

Laitinen, P.; Rämö, S.; Nikunen, U.; Jauhiainen, L.; Siimes, K.; Turtola, E. Glyphosate and phosphorus leaching and residues in boreal sandy soil. **Plant Soil**, v. 323, p. 267–283, 2009.

Martins Jr., H. **Estudo de determinação de resíduos de glifosato e ácido aminometilfosfônico (AMPA) em amostras de soja e água usando cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em tandem com ionização por electrospray (LC-ESI/MS/MS)**. 121 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Área de Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo – SP, 2005.

Okada, E.; Costa, J. L.; Bedmar, F. Adsorption and mobility of glyphosate in different soils under no-till and conventional tillage. **Geoderma**, v. 263, p. 78-85, 2016.

Oliveira, T. K.; Carvalho, G. J.; Moraes, R. N. S. Plantas de cobertura e seus efeitos sobre o feijoeiro em plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 37, p. 1079-1087, 2002.

Peruzzo, P. J.; Porta, A. A.; Ronco, A. E. Levels of glyphosate in surface waters, sediments and soils associated with direct sowing soybean cultivation in north pampasic region of Argentina. **Environmental Pollution**, v. 156, p. 61-66, 2008.

Prata, F.; Lavorenti, A.; Regitano, J. B.; Tornisielo, V. L. Influência da matéria orgânica na sorção e dessorção do glifosato em solos com diferentes atributos mineralógicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 24, p. 947-951, 2000.

Queiroz, G. M. P.; Silva, M. R.; Bianco, R. J. F, Pinheiro, A.; Kaufmann, V. Transporte de glifosato pelo escoamento superficial e por lixiviação em um solo agrícola. **Química Nova**, v. 34, p. 190-195, 2011.

Roundup original - **Bula**. Monsanto do Brasil Ltda. Registrado no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA sob nº 00898793. 2017.

Roy, D. N.; Konar, S. K.; Banerjee, S.; Charles, D. A.; Thompson, D. G.; Prasad, R. Persistence, movement, and degradation of glyphosate in selected Canadian boreal forest soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 37, p. 437-440, 1989.

Silva, B. M.; Silva, P. R. D.; Rezende, M. O. O. Desenvolvimento de metodologia verde por HPLC/UV para determinação de glifosato em amostras ambientais de solo. **Eclética Química**, v. 40, p.106-116, 2015.

Souza, T. A. **Avaliação de metodologia analítica de glifosato em solo por CG-EM**. 98 f. Dissertação (Mestrado em Química) Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande – MS, 2004.

Souza, T. A.; Matta, M. H. R.; Montagner, E.; Abreu, A. B. G. Estudo de recuperação de glifosato e Ampa derivados em solo utilizando-se resinas nacionais. **Química Nova**, v. 29, p. 1372-1376, 2006.

Stalicas, C. D.; Konidari, C, N. Analytical methods to determine phosphonic and amino acid group-containing pesticides. **Journal Chromatography A**, v. 907, p. 1-19, 2001.

Stenrod, M.; Eklo, O. M.; Charnay, M. P.; Benoit, B. Effect of freezing and thawing on microbial activity and glyphosate degradation in two Norwegian soils. **Pest Management Science**, v. 61, p. 887–898, 2005.

Velini, E. D.; Meschede, D. K.; Carbonari, C. A.; Trindade, M. L. B. **Glyphosate**. Fepaf, p. 493, 2009.

Weed science society of America. **Glycines (G/9) resistant weeds: by species and country**. Disponível em: <<http://www.weedscience.org/Summary/UspeciesMOA.asp?lstMOAID=12>>. Acesso em: 28 de Nov. de 2017.

Yamada, T.; Castro, P. R. C. Efeitos do glifosato nas plantas: Implicações fisiológicas e agrônomicas. **International Plant Nutrition Institute**, v. 119, p. 1-32, 2007.

3. CAPÍTULO II: POTENCIAL DO TERRACEAMENTO NA REDUÇÃO DO ESCOAMENTO SUPERFICIAL DO GLIFOSATO E AMPA

3.1. RESUMO

O glifosato é o herbicida mais utilizado no mundo e seu monitoramento no meio ambiente é um tópico relevante. O presente estudo objetivou avaliar o potencial de mitigação do sistema de terraceamento na contaminação por glifosato e AMPA em diferentes matrizes. Foram realizadas duas coletas durante dois diferentes períodos do calendário agrícola num total de 24 amostras de solo, 12 amostras de sedimento e 10 amostras de água. Na área de estudo foram avaliadas amostras de solo e de água em duas parcelas (com e sem terraço) na lavoura, e amostras de sedimento do fundo do rio. As amostras de água foram provenientes dos reservatórios instalados na base das parcelas. Os analitos foram extraídos nas amostras de solo e sedimento empregando extração alcalina com KH_2PO_4 e NH_4OH . A fase líquida proveniente da extração e as amostras de água foram submetidas à etapa de derivatização (FMOC-Cl) e extração em fase sólida, sendo posteriormente analisadas por cromatografia em fase líquida de alta eficiência e detector de fluorescência (CLAE-FD). As amostras de solo apresentaram a presença de AMPA em todas as coletas, variando de 0,50 a 1,11 ppm de solo. Em 37,5% das amostras foi possível quantificar o glifosato, e as concentrações variaram de 0,21 a 0,49 $\mu\text{g g}^{-1}$. Nas amostras de água provenientes do escoamento, concentrações elevadas de glifosato foram determinadas (20,74 e 31,24 $\mu\text{g L}^{-1}$) nos primeiros eventos de chuva após a aplicação, diminuindo significativamente nos eventos pluviométricos seguintes. As concentrações encontradas foram similares em ambas às parcelas, porém o volume de água escoado na parcela sem terraço foi muito maior, consequentemente maior quantidade de massa do analito foi transportada. Na análise de sedimento de fundo do rio, não foi possível quantificar nenhum dos analitos estudados. Apesar das baixas concentrações, o glifosato e o AMPA foram detectados em 50 e 75%, respectivamente, das amostras de sedimento. Estes resultados comprovam a eficácia do terraceamento, reforçando sua importância dos terraços em áreas agrícolas, pois limita o despejo do material oriundo do escoamento superficial nos corpos hídricos e diminui o risco de contaminação.

Palavras-chave: Glifosato, contaminação ambiental, dinâmica de micropoluentes, métodos de separação, resíduo ligado, praticas conservacionistas, escoamento superficial.

3.2. ABSTRACT

Glyphosate is the most widely used herbicide in the world, but studies on the risks of environmental contamination are still very scarce. The present study aimed to evaluate the potential of mitigation of the terracing system in the contamination by glyphosate and AMPA, in different matrices. Two collections were carried out during two different periods of the agricultural calendar in a total of 24 soil samples, 12 sediment samples and 10 water samples. In the study area, soil and water samples were evaluated in two plots (with and without terrace), and sediment samples from the bottom of the river. The water samples came from the reservoirs installed at the base of the plots. The analytes were extracted in the soil and sediment samples using alkaline extraction with KH_2PO_4 and NH_4OH . The liquid phase from the extraction and the water samples were submitted to the derivatization step (FMOC-Cl) and solid phase extraction. Samples were analyzed by high-performance liquid chromatography and fluorescence detector (HPLC-FD). Soil showed the presence of AMPA in all samples, ranging from 0.50 to 1.11 $\mu\text{g g}^{-1}$ of soil. In 37.5% of the samples glyphosate was quantified, and the concentrations were 0.21 to 0.49 $\mu\text{g g}^{-1}$. In the water samples from the outflow, high concentrations of glyphosate were detected (20.74 and 31.24 $\mu\text{g L}^{-1}$) in the first rainfall events after application, decreasing significantly in the following rainfall events. The concentrations found were similar in both plots, but the volume of water drained in the plot without a terrace was much higher, consequently a larger amount of mass was transported. In the analysis of the sediment, it was not possible to quantify any of the analytes studied. Despite the low concentrations, glyphosate and AMPA were detected in 50 and 75%, respectively, of the sediment samples. These results confirm the effectiveness of terracing, reinforcing the importance of terraces in agricultural areas, as it limits the discharge of material from surface runoff in water bodies and reduces the risk of contamination.

Key-words: Glyphosate, environmental contamination, micropowder dynamics, separation methods, bound residue, conservation techniques, surface runoff.

3.3. INTRODUÇÃO

A necessidade de garantir o adequado desenvolvimento das plantas de interesse agrônômico, o aumento de produtividade, a produção de alimentos e energia, perpassa em inúmeros casos à necessidade da aplicação de herbicidas, os quais são utilizados na eliminação de plantas indesejadas que competem por água, luz e nutrientes com espécies cultivadas (Queiroz et al., 2011).

Dados do Sindicato Nacional da indústria de produtos para a defesa vegetal - SINDIVEG (2016) mostraram que o estado do Paraná fechou o ano de 2015 como o terceiro maior consumidor de herbicidas do país, totalizando 67.195 toneladas de produtos comerciais, ficando atrás apenas dos estados de Mato Grosso e de São Paulo. De acordo com o Sistema de Controle do Comércio e Uso de Agrotóxicos no Estado do Paraná (SIAGRO), as culturas da soja e do milho responderam por 47,3% e 16,7% do uso de agrotóxicos, respectivamente no estado (ADAPAR, 2017). Dentre as bacias hidrográficas do Paraná, a BP3 (Bacia Hidrográfica do Paraná 3), apresenta taxas de ocupação de terra para uso agrícola entre 80 a 90% do seu território, prevalecendo o cultivo da soja com sucessão de milho e trigo.

Dentre as classes de agrotóxicos mais utilizados destacam-se os herbicidas (36,7%), sendo que o glifosato lidera a lista, como princípio ativo mais utilizado (ADAPAR, 2017). O glifosato é um herbicida organofosforado, não seletivo, sistêmico, pós-emergente, de grande sucesso pela sua alta eficiência e segundo os fabricantes baixa toxicidade, sendo o mais utilizado no país e no mundo (Souza et al., 2006; Queiroz et al., 2011). A intensidade de uso, época e forma de aplicação são fatores que influenciam na ocorrência do glifosato e do seu principal metabólito o ácido aminometilfosfônico (AMPA) no ambiente (Chang et al., 2016).

O glifosato é amplamente empregado para dessecação de áreas com sistema de plantio direto e responsável pelo controle de plantas indesejadas em lavouras geneticamente modificadas (Scribner et al., 2007). Após aplicação, o glifosato tende a ligar-se fortemente nas camadas superficiais do solo, principalmente aos óxidos de ferro e alumínio e a matéria orgânica, buscando satisfazer as cargas entre o adsorbato e o adsorvente (Todorovic et al., 2014). A persistência deste herbicida em uma área varia de acordo com as características físicas e químicas do solo, condições ambientais e a presença de microrganismos capazes de degradar a molécula (Toni et al., 2006).

A degradação do glifosato é realizada principalmente pela ação enzimática (oxidoredutases e transaminases) de microorganismos presentes no solo, que utilizam o carbono como fonte de energia. A degradação microbiana do glifosato normalmente é parcial (metabolização), gerando seu principal produto de degradação o ácido aminometilfosfônico (AMPA) (Andrighetti et al., 2014).

Devido ao comportamento ambiental do glifosato e do AMPA, a contaminação de cursos hídricos depende principalmente de fatores hidrológicos favoráveis, sujeito a processos erosivos que facilitem o carreamento de material particulado para as partes baixas do relevo, caracterizado pelo escoamento superficial, servindo assim de veículo para as moléculas que tendem a estar adsorvidas ao solo (Grandcoin et al., 2017). A lixiviação destes analitos é um processo lento, sendo que menos de um por cento chega aos quinze primeiros centímetros de profundidade em solos argilosos (Okada et al., 2016).

Para evitar ou atenuar possíveis contaminações, torna-se fundamental o uso de práticas conservacionistas com intuito de controlar a erosão, bem como conservar o solo e a água, preservando assim o ambiente. Dentre as práticas mecânicas, o emprego do terraceamento, além de tradicional e popularmente disseminado, tem como objetivo servir de barreira ao livre escoamento de água. A técnica reduz o volume e a velocidade da água de enxurradas pela interrupção do comprimento da rampa, através da presença de obstáculos físicos denominados terraços, diminuindo assim o processo erosivo do solo (Aparecido e Brandão, 2015).

Com o crescente uso deste pesticida em diferentes tipos de cultivo faz-se necessário avaliar o comportamento do glifosato nas diferentes matrizes ambientais. Na maioria das vezes o glifosato e seu produto de transformação encontra-se em baixas concentrações, estando presentes a concentrações na ordem de parte por bilhão ($\mu\text{g L}^{-1}$) ou até mesmo parte por trilhão (ng L^{-1}), sendo necessária a utilização de métodos analíticos capazes de detectar e até quantificar esses analitos em amostras complexas como a água, o solo e os sedimentos (Bandeira et al., 2014).

Devido às características químicas do glifosato e as do solo em estudo (Latossolo Vermelho – solo bastante intemperizado, com presença de óxidos de ferro e alumínio), a extração do analito desta matriz constitui um desafio analítico. Embora existam alguns estudos com foco na extração do glifosato do solo (Aparicio et al., 2013; Baez et al., 2014; Botero-Coy et al., 2013; Druart et al., 2011; Silva et al., 2015), poucos trabalhos foram dedicados a análise em Latossolo (Araújo et al., 2001; Dollingeret al., 2015) que representa

uma das maiores classes de solo atualmente cultivadas no Brasil. Fica evidenciado nesses artigos, a baixa porcentagem de recuperação do glifosato em solos com altos teores de argila, matéria orgânica, óxidos de ferro, alumínio e baixos valores de pH.

Em todos estes estudos, após o procedimento de extração, realiza-se a quantificação do glifosato por cromatografia em fase líquida. A técnica de cromatografia em fase líquida tem sido utilizada para a análise do herbicida glifosato e do AMPA em matrizes complexas, como águas superficiais, solos e sedimentos, por ser um método que possibilita a separação dos analitos e desenvolvimento de métodos que apresentem alta sensibilidade e seletividade (Aulakh et al., 2005).

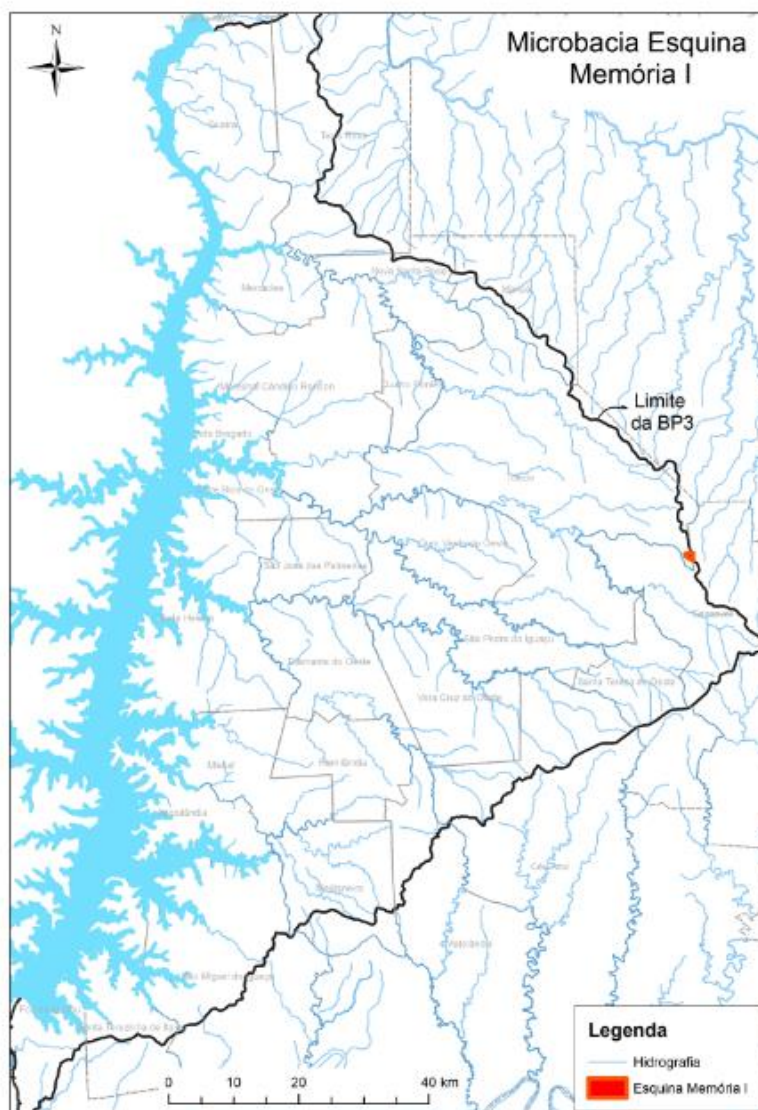
Desta forma, o presente trabalho teve como objetivos avaliar o potencial de mitigação do sistema de terraceamento de um Latossolo Vermelho na contaminação por glifosato e AMPA no solo, água de escoamento e sedimento de fundo do rio.

3.4. MATERIAL E MÉTODOS

3.4.1. Área de estudo

A área de estudo está situada na Bacia Hidrográfica do Paraná 3 – BP3 (Figura 1), mais especificamente no município de Toledo, região oeste do estado do Paraná. Trata-se de uma microbacia denominada Esquina Memória I. O relevo regional é suave ondulado, solo originário de derramamento basáltico, clima Cfa – clima temperado úmido (com verão quente), segundo a classificação de Köppen (Alvares et al., 2013), com temperatura anual média de 21 °C e precipitação anual média de aproximadamente 1.700 mm (IAPAR, 2015).

Figura 2.1. Mapa da Bacia Hidrográfica do Paraná 3 com destaque para a área de estudo.



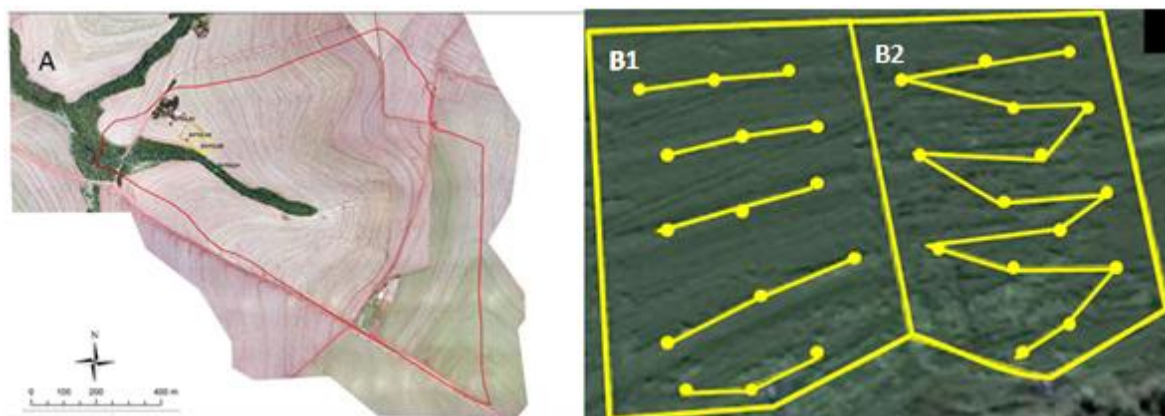
Fonte: Centro de Geoprocessamento, Itaipu Binacional.

Segundo as informações contidas no mapa de solos em escala de 1:600.000 (EMBRAPA, 2012; IAPAR, 2015) predominam na região os Latossolos e os Nitossolos (solos profundos, bem drenados, normalmente ácidos e com avançado grau de intemperismo). A microbacia apresenta 103 hectares (Figura 2a), onde 95,92% são utilizados para agricultura, 0,14% edificações, 1,12% estradas, 0,30% pastagem, 0,12% composto por capoeira rala e 2,40% protegido por floresta (Itaipu Binacional, 2016). A área é propriedade de um agricultor típico e tradicional da região, que durante o período do experimento realizou a lavra do solo

com a sucessão das culturas soja (Nidera[®] 5909 - safra 2016/17 e 17/18) e milho (Riber[®] 9110 PRO - safra 2016/17), sob plantio direto, cultivo em nível e sistema de terraceamento.

Na área de lavoura foram instaladas as duas parcelas (Figura 2b) avaliadas (com e sem terraço), apresentando um hectare, cada. A aplicação do glifosato foi realizada duas vezes, em cada safra da cultura da soja, uma na limpeza da área para o plantio, que ocorreu em julho de 2016 e 2017, e na limpeza de manutenção, após a emergência das plantas cultivadas, em novembro de 2016. A aplicação foi realizada com auxílio de um pulverizador Power Jet - Jan[®] equipado com bicos leques Jacto[®] 11003 na dosagem de 6 L ha⁻¹ e 4 L ha⁻¹, respectivamente para cada uma dos cultivos, como indicada pela bula do fabricante do herbicida.

Figura 2.2. Mapa da Microbacia Esquina memória I (A); Área de estudo, parcela com terraço (B1); parcela sem terraço (B2).



Fonte: Centro de Geoprocessamento, Itaipu Binacional.

Para a caracterização do solo, uma trincheira de 2,0 x 2,0 x 2,0 metros foi aberta próxima às parcelas (8% de declividade na área das parcelas), onde cinco amostras de solo foram coletadas em diferentes profundidades e encaminhadas para o laboratório de análise de solo da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ), Piracicaba – SP, para a determinação das características físico-químicas.

Avaliaram-se os parâmetros de pH (pH em água), matéria orgânica (M.O. - titulação), fósforo (P disponível - extração com Mehlich 1 e determinação por colorimetria), potássio (K - extração com acetato de amônio e determinação em espectrofotômetro de emissão atômica), magnésio (Mg - extração com acetato de amônio e determinação em espectrofotômetro de

absorção atômica), cálcio (Ca - extração com acetato de amônio e determinação em espectrofotômetro de absorção atômica), alumínio (Al - extração com cloreto de potássio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e determinação por titulometria), hidrogênio + alumínio (H+Al - extração com acetato de cálcio e determinação por titulometria), ferro (Fe_2O_3 – ataque sulfúrico H_2SO_4 50%), saturação por bases (V), capacidade de troca de cátions (CTC), teores de areia, silte e argila (densímetros) (EMBRAPA, 1997). A partir dos dados foi possível classificar o solo de acordo com o sistema Brasileiro de classificação dos solos (SiBCS).

3.4.2. Amostragem

As coletas foram realizadas semanalmente em dois períodos do ano de 2017 (de 19 de janeiro a 06 de março e de 05 de setembro a 10 de outubro – sendo seis amostras em cada período, totalizando 12 semanas amostrais). No primeiro período, as coletas iniciaram dois meses após a última pulverização com glifosato, enquanto que no segundo, duas semanas após o evento de pulverização do agrotóxico. Este calendário foi estabelecido, considerando o calendário agrícola da região e o vazio sanitário da soja no estado do Paraná, pré-determinado entre 10 de junho a 10 de setembro (ADAPAR, 2017).

A amostragem foi realizada em duas áreas distintas: na área de lavoura, onde foram instaladas as parcelas com e sem terraço (solo e água dos reservatórios) e no córrego (sedimento) presente no centro da propriedade. A coleta foi realizada de forma composta, tanto no solo como no sedimento, sendo coletadas 15 sub amostras simples (em cada data amostral) para a formação de uma amostra composta de cada área a ser analisada. Este procedimento visou obter maior representatividade minimizando o erro amostral da área (Rozane et al, 2011).

A coleta de solo foi realizada com o auxílio de um trado holandês, na camada de 0 – 10 centímetros de profundidade. Na parcela sem o terraceamento a amostragem foi realizada de forma aleatória (percurso em zigue zague), buscando sempre percorrer toda a área (Figura 2 - B2). Já na parcela com terraços, coletou-se na base das estruturas (Figura 2 – B1), onde existe a deposição de água oriunda do escoamento superficial e, conseqüentemente, a deposição de partículas de solo decorrentes aos eventos pluviométricos, e assim possivelmente a maior quantidade do analito investigado. As amostras simples foram acondicionadas em uma bandeja plástica, homogêneas e cerca de 500 g foi transferido

para sacos de polipropileno e armazenadas em caixa térmica com gelo para transporte até ao laboratório.

As amostras de água foram coletadas nos reservatórios (duas caixas d'água de 250 litros, cada) instalados na base de cada parcela e o volume escoado ao final do evento de cada chuva foi anotado. Os dados foram coletados apenas no segundo período de avaliação (as amostras de água do escoamento superficial não foram previstas no início do projeto). As amostras foram identificadas e armazenadas em frascos de vidro âmbar de 500 mL, preservadas sob refrigeração a 4 °C e, assim transportadas até o laboratório onde foram filtradas em membranas de acetato de celulose de 0,45 µm (Peruzzo et al., 2008). Os filtros foram pesados antes e após a filtração (secos a 40 °C por 1 hora), para a determinação da massa de material particulado carregado pelo escoamento superficial em cada parcela. Estas coletas foram realizadas após eventos pluviométricos significativos, capazes de gerar escoamento superficial de água nas parcelas. A partir dos dados de concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) e o volume escoado (L) em cada parcela, foi possível calcular a massa de analito carregado em cada uma das parcelas.

As coletas dos sedimentos foram realizadas de maneira composta nas duas margens do córrego utilizando um recipiente de plástico de 250 cm³. Foram coletadas 16 amostras simples, ou seja, 8 em cada uma das margens, sendo posteriormente transferidas a uma jarra plástica graduada. Ao final, foi realizada a homogeneização manual e descartado o excesso, perfazendo única amostra composta de aproximadamente 500 gramas. As amostras foram acondicionadas em sacos de polipropileno identificados e armazenadas sob refrigeração a 4 °C até o momento da análise. As amostragens foram sempre realizadas a montante das parcelas para que as interferências das atividades desenvolvidas naquelas áreas não (parcelas com e sem terraço) influenciassem os dados obtidos das amostras de sedimento do córrego.

Todas as amostras de água, solo e sedimento foram estocadas a - 20°C, em freezer até a realização das análises.

3.4.3. Procedimento Analítico

3.4.3.1. Extração dos analitos do solo e sedimento

As amostras foram descongeladas a temperatura ambiente e posteriormente secas em estufa a 40 °C, durante 24 horas. Após este período as amostras foram maceradas com o auxílio de um almofariz com pistilo e peneiradas em partículas $\leq 2,00$ mm (Lupi et al., 2015).

A extração do glifosato e AMPA do solo e sedimento seguiu o processo de extração alcalina (Abarkeli e Fay, 2003), em que 2,0 gramas de amostra foram transferidos para tubo tipo falcon (15,0 mL), sendo adicionados 4,00 mL de solução de fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4) 0,10 mol L⁻¹ (NEON[®] – CAS 7778-77-0) juntamente a 4,00 mL hidróxido de amônio (NH_4OH) 0,25 mol L⁻¹ (NEON[®] – CAS 1336-21-6). Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura obtida a partir do Ultrapurificador Purelab[®] (Options-Q), que fornece Água Tipo I conforme ASTM D1193-91, resistividade 18,2 M Ω cm⁻¹ a 25 °C. A mistura foi submetida a um processo de sonicação por ultrassom (Elma Schmidbauer[®]) durante 20 minutos. Ao término desta etapa as amostras foram homogeneizadas durante 3 minutos utilizando um sistema de homogeneização (Kinematica[®], MDT-G7) e centrifugadas (Hettich[®] – ROTINA 318) por 10 minutos a 5000 rpm. O sobrenadante foi recolhido e submetido ao processo analítico de derivatização e análise cromatográfica, similar ao das amostras aquosas.

3.4.3.2. Preparo da amostra e análise cromatográfica

A etapa de derivatização foi desenvolvida de acordo com Baez et al. (2014). A uma alíquota de 5,0 mL de amostra (volume máximo recuperado na extração) foi adicionada 2,0 mL de acetonitrila grau cromatográfico (Sigma Aldrich – CAS 75-05-8), 600 μL de tampão borato pH 9,0 (0,40 mol L⁻¹) e 300 μL de FMOC-Cl (1,60 mg L⁻¹). Os frascos foram agitados com auxílio de um agitador tipo vortex durante 30 segundos e deixados por 30 minutos para a reação em temperatura ambiente (24°C). Ao término desta etapa foi adicionado 7,10 mL de água ultra pura buscando obter o volume final de 15,0 mL de amostra.

Devido à presença de compostos não desejáveis nas amostras foi utilizado um processo de *clean up*, empregando-se a técnica de extração em fase sólida (EFS). O procedimento de EFS foi realizado em sistema manifold (Supelco[®]), utilizando o cartucho C18 (500mg/6mL) da Chromabond[®] (Ramirez et al., 2014).

O condicionamento do cartucho foi realizado utilizando 3,0 mL de acetonitrila (ACN) e 5,0 mL de água ultrapura. Em seguida procedeu-se a eluição dos 15,0 mL de amostra no

sistema manifold, recolhendo-se o eluato em balão volumétrico de 25,0 mL. Após a completa eluição o sistema foi submetido à vácuo com o auxílio de uma bomba elétrica, a qual permaneceu ligada durante 1 minuto, para a completa secagem dos cartuchos. A fim de padronizar o pH das amostras foram adicionados 2,0 mL de tampão borato pH 8,0 (0,40 mol L⁻¹) e o volume dos balões completados com água ultrapura (Baez et al., 2014). Cerca de 1,5 mL de cada amostra foi filtrada utilizando filtro de seringa PTFE (0,22 µm) e acondicionadas em vials de 2,0 mL que seguiram para análise cromatográfica.

A separação cromatográfica foi realizada em um cromatógrafo em fase líquida de alta eficiência (CLAE) da Thermo Fisher Scientific, modelo Dionex Ultimate 3000 series. Os analitos foram separados em uma coluna de fase reversa (ACE C18, 250 x 4,6 mm, 5,0 µm), ácido fosfórico 0,05% (solvente A) / acetonitrila (solvente B) como fase móvel, fluxo de 1,0 mL min⁻¹, temperatura da coluna de 25 °C e volume de injeção de 20 µL.

A eluição foi desenvolvida em modo gradiente, iniciando com 90% do solvente A por 5 minutos, para 55% em 20 minutos, para 5% em 5 minutos e para 90% em 3 minutos, num total de 41 minutos de corrida.

O detector utilizado para avaliar os analitos de interesse foi o de fluorescência (FLD – 3000), sendo trabalhado com comprimentos de excitação (λ_{exc}) de 260 nm e emissão (λ_{em}) de 317 nm. A identificação dos compostos baseou-se na comparação com os tempos de retenção dos padrões analíticos de glifosato e AMPA.

3.4.3.3. Validação da metodologia

No processo de validação da metodologia estudou-se a seletividade, limites de detecção e quantificação, faixa de trabalho, linearidade, precisão e recuperação efeito de matriz (INMETRO, 2016).

Para avaliar a seletividade, comparou-se uma amostra de cada matriz isenta do composto de interesse (branco) com uma solução na qual foram adicionados os padrões, avaliando-se a presença de possíveis interferentes, de forma a garantir que o pico de resposta correspondesse exclusivamente ao glifosato e ao AMPA.

As curvas para a avaliação das amostras de solo e sedimento foram preparadas diretamente nas respectivas matrizes. Em erlenmeyers de 125 mL adicionou-se 10,0 gramas de solo ou sedimento seco e 10,0 mL de solução fortificante (Glifosato e AMPA) a diferentes

níveis de concentrações e submetidas à agitação mecânica (shaker) durante 1 hora (200 rpm). Após este período as amostras foram transferidas para cadinhos de porcelana e secas em estufa a 40 °C durante 24 horas. Quando secas, as amostras fortificadas foram divididas em três sub-amostras de 2,0 gramas cada e passaram pelo procedimento de extração, derivatização e análise cromatográfica para a construção das curvas analíticas. Foram utilizadas dez diferentes concentrações fortificantes (0,05 à 3,0 µg g⁻¹) obtidas da diluição da solução estoque, além da amostra em branco (sem fortificar), a qual também foi submetida ao processo de extração e análise. O procedimento foi realizado em triplicata.

Para avaliar as amostras de água, as curvas foram preparadas em água ultrapura, obtidas a partir da diluição da solução estoque, em nove diferentes níveis de concentração (0,01 a 150,0 µg L⁻¹). O procedimento foi realizado em triplicata.

Para a determinação do limite de detecção (LD) utilizou-se desvio padrão do coeficiente linear e a inclinação da curva, multiplicado por 3,3 (Equação 1). Para o limite de quantificação (LQ) utilizou a mesma razão do limite de detecção, porém multiplicada por 10 (Equação 2) (INMETRO, 2016).

$$LD = \frac{\text{estimativa do erro do coeficiente linear}}{\text{inclinação da curva}} \times 3,3 \quad (\text{Eq. 4})$$

$$LQ = \frac{\text{estimativa do erro do coeficiente linear}}{\text{inclinação da curva}} \times 10 \quad (\text{Eq. 5})$$

A linearidade foi avaliada através do coeficiente de determinação da reta (r²) da curva analítica (INMETRO, 2016). A construção das curvas analíticas foram preparadas a partir de uma solução estoque de 10 mg L⁻¹ de glifosato e AMPA em água ultra pura.

O teste de repetibilidade foi empregado na avaliação da precisão dos métodos, em três diferentes concentrações (baixa, média e alta) de cada matriz. Como resposta avaliou-se o coeficiente de variação entre as injeções e entre as concentrações. As amostras foram preparadas e injetadas em triplicata (INMETRO, 2016).

Foram realizadas as análises de recuperação dos analitos nas diferentes matrizes. Preparou-se em triplicata, três diferentes concentrações (baixa, média e alta), além da amostra isenta do analito (branco) em cada uma das matrizes, em seguida todas passaram pelo

processo analítico de determinação das amostras. O cálculo para a determinação das recuperações dos analitos foi seguindo o Inmetro (2016).

$$\text{Recuperação (\%)} = \left(\frac{C1 - C2}{C3} \right) \times 100 \text{ (Eq. 6)}$$

Onde: C1 - concentração determinada na amostra fortificada; C2 - concentração determinada na amostra não fortificada (branco); C3 - concentração adicionada.

A presença de interferentes nestas matrizes pode influenciar no resultado das análises, aumentando ou diminuindo o valor encontrado para um determinado analito. Assim estudou-se o efeito de matriz no solo, sedimento e água. Foram construídas curvas analíticas diretamente nas matrizes avaliadas. As curvas analíticas no solo e de sedimento foram construídas a partir da mistura de 10 amostras em ambas as matrizes (separadamente), sendo submetidas à comparação empregando-se como referência a curva analítica preparada a partir de soluções dos padrões preparadas em água ultrapura. A avaliação do efeito de matriz foi realizada utilizando o método de comparação de curvas analíticas em diferentes matrizes (INMETRO, 2010), através do teste t de Student. Os resultados de t_{cal} de cada matriz foram comparados com os valores de t_{crit} tabelado. Valores de t_{cal} superiores ao t_{crit} indicam efeito da matriz.

Para a comparação entre as parcelas (com e sem terraço) e entre as datas de coleta, os dados das amostras reais foram submetidos a análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey para a comparação de médias, utilizando o software Assistat 7.7. O teste t de Student foi realizado para a comparação das médias das duas parcelas em uma mesma coleta.

3.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5.1. Caracterização do Solo

Os resultados das análises morfológicas realizadas *in situ* somadas aos resultados das análises físico-químicas (Tabela 1) demonstram que o solo do local em estudo é classificado como um LATOSSOLO VERMELHO Distrófico típico (LVdt), confirmando as informações contidas no mapa de solos (EMBRAPA, 2012; IAPAR, 2015).

Os solos com esta classificação possuem como características elevado grau de intemperização dos materiais primários e até de secundários menos resistentes e concentrações relativas de argilominerais resistentes e/ou óxidos e hidróxidos de ferro e de alumínio, o que lhe proporciona a coloração avermelhada (EMBRAPA, 2012; IAPAR, 2015).

Dentre os parâmetros indicados na Tabela 1, os resultados de pH, P, Fe, Al, M.O. e teores de argila são os que mais influenciam na sorção dos analitos glifosato e AMPA (Prata et al., 2000; Toni et al., 2006).

A discussão dos dados foi realizada com base nos valores obtidos do horizonte superficial (camada de 0-15 cm).

Tabela 1. Resultados das análises química e granulométrica do solo e indicação da classe textural, dos horizontes avaliados do solo na área experimental.

Determinações	Unidades	Amostras (Horizontes)				
		A	AB	BA	Bw1	Bw2
Horizonte	cm	0-15	15-33	33-60	60-100	100-200
pH – H ₂ O	-	5,6	5,5	5,7	6,0	5,5
M.O.	g kg ⁻¹	38	32	19	19	15
Fósforo (Mehlich 1)	mg kg ⁻¹	2	3	2	2	2
Potássio	mmolc kg ⁻¹	1,4	1,1	0,5	0,5	<0,5
Cálcio	mmolc kg ⁻¹	43	28	26	23	13
Magnésio	mmolc kg ⁻¹	19	12	9	10	2
Ferro	g kg ⁻¹	24,15	23,95	23,63	22,41	23,27
Alumínio	mmolc kg ⁻¹	<0,6	3	3	<0,6	1
H + Al	mmolc kg ⁻¹	65	60	43	32	35
CTC	mmolc kg ⁻¹	128,4	101,1	78,5	65,5	50,4
V	%	49	41	45	51	31
Areia	g kg ⁻¹	86	54	56	55	49
Silte	g kg ⁻¹	259	179	188	166	145
Argila	g kg ⁻¹	656	756	757	779	806
Classe Textural	-	Muito argilosa	Muito argilosa	Muito argilosa	Muito argilosa	Muito argilosa

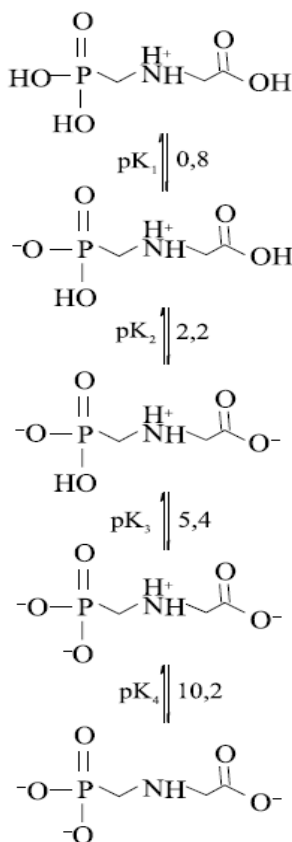
M.O. - Matéria Orgânica; CTC – Capacidade de Troca de Cátions; V – Saturação por bases.

O pH representa uma importante variável que modula o tipo de interação predominante do glifosato no solo (figura 3). Isto ocorre devido à molécula de glifosato apresentar um comportamento zwitteriônico, ou seja, em pH abaixo de 0,8 possui carga líquida positiva, o que contribui para sua adsorção na matéria orgânica do solo. Ela possui grupos funcionais de superfície, como os ácidos carboxílicos, que encontram-se dissociados em pH ácido, obtendo-se uma carga líquida negativa (Meuer et al., 2006), a qual pode interagir com o sítio protonado da estrutura (figura 3) por meio de interações eletrostática, relativamente fracas. Desta forma, baixos valores de pH favorecem a adsorção do glifosato (Morillo et al., 1997).

A medida que o pH vai aumentando as cargas negativas da molécula também aumentam, diminuindo a adsorção na matéria orgânica (Coutinho e Mazo, 2005; Amarante et al., 2002). Em solos com pH próximos a 6 é esperado uma carga líquida negativa da molécula de glifosato, de modo que a interação com a matéria orgânica do solo não deve contribuir de forma significativa para a retenção dos analitos em estudo. Ademais, baixos teores de matéria orgânica ($3,8 \text{ g Kg}^{-1}$) foram observados (Tabela 1), sendo esta uma característica deste tipo de solo.

Apesar do pH (5,6) ser considerado adequado às condições de cultivo das culturas de soja e milho (SBCS/NEPAR, 2017), há de se considerar as significativas alterações que as plantas cultivadas promovem na rizosfera. Souza et al. (2010) constatou que a cultura da soja alterou em até 25% o pH da rizosfera. Marschner, (1995), enfatiza que a exemplo da soja, plantas que fixam nitrogênio molecular (N_2) simbioticamente, tendem a absorver mais cátions. Isto resulta em maior liberação de hidrogênio (H^+) pela planta. Além da extrusão de H^+ ou absorção de bicarbonato (HCO_3^-), as maiores mudanças no pH da rizosfera são atribuídas à respiração das raízes, liberação de exsudatos de baixa massa molecular (ácidos orgânicos, açúcares, fenóis, etc.) e, especialmente, à relação entre a absorção de cátions e a de ânions (Hinsinger et al., 2003; Taiz; Zeiger, 2004).

Figura 2.3. Dissociação do glifosato de acordo com seu comportamento zwitteriônico.



Fonte: Amarante et al., (2002).

Um segundo mecanismo de retenção do glifosato envolve a interação com a fração mineral do solo. A interação entre o glifosato e a matriz ocorre devido à natureza iônica do composto que fortemente interage com as cargas presentes. Interações iônicas ocorrem entre as cargas presentes no glifosato e AMPA com os grupamentos carboxílicos, amina e íons metálicos, como alumínio e ferro, espécies que apresentam concentrações variadas em função da classificação do solo.

Segundo Miles e Moye (1988), a retenção do glifosato cresce exponencialmente com o aumento da porcentagem de argila no solo. A textura muito argilosa (65%) encontrada nas amostras do solo do local do estudo proporciona maior área superficial de contato e sítios de ligação para as moléculas do herbicida se ligarem à matriz solo (Moraes e Rossi, 2010). Elevados teores de ferro ($24,15 \text{ g kg}^{-1}$) e baixos teores de alumínio ($<0,6 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$) foram observados na análise de solo. Segundo Gerritse et al. (1996), concentrações de ferro e alumínio maiores que 10 g kg^{-1} imobilizam o glifosato e AMPA, pois são adsorvidos fortemente pelos óxidos desses metais. Neste tipo de

interação o pH também tem relevância visto que a presença de cargas líquidas negativas promovem ligações covalentes com óxidos de ferro e alumínio.

Avaliando diferentes genótipos de milho, Brasil et al. (2011) indicaram que em baixos teores de P no solo, houve grande variação entre o pH rizosférico e o não rizosférico. Assim a alta amplitude na variação do pH próximo ou não às raízes influenciará a sorção de herbicidas no solo, o que pode ter ocorrido na presente pesquisa haja vista que a SBCS/NEPAR, (2017), classifica o teor de fósforo no solo como muito baixo ($2,0 \text{ mg kg}^{-1}$). Sabe-se que o fosfato inorgânico compete pelos mesmos sítios de adsorção do solo que as moléculas de glifosato e AMPA (Prata et al., 2000; Borggaard e Gimsing, 2008).

3.5.2. Método analítico

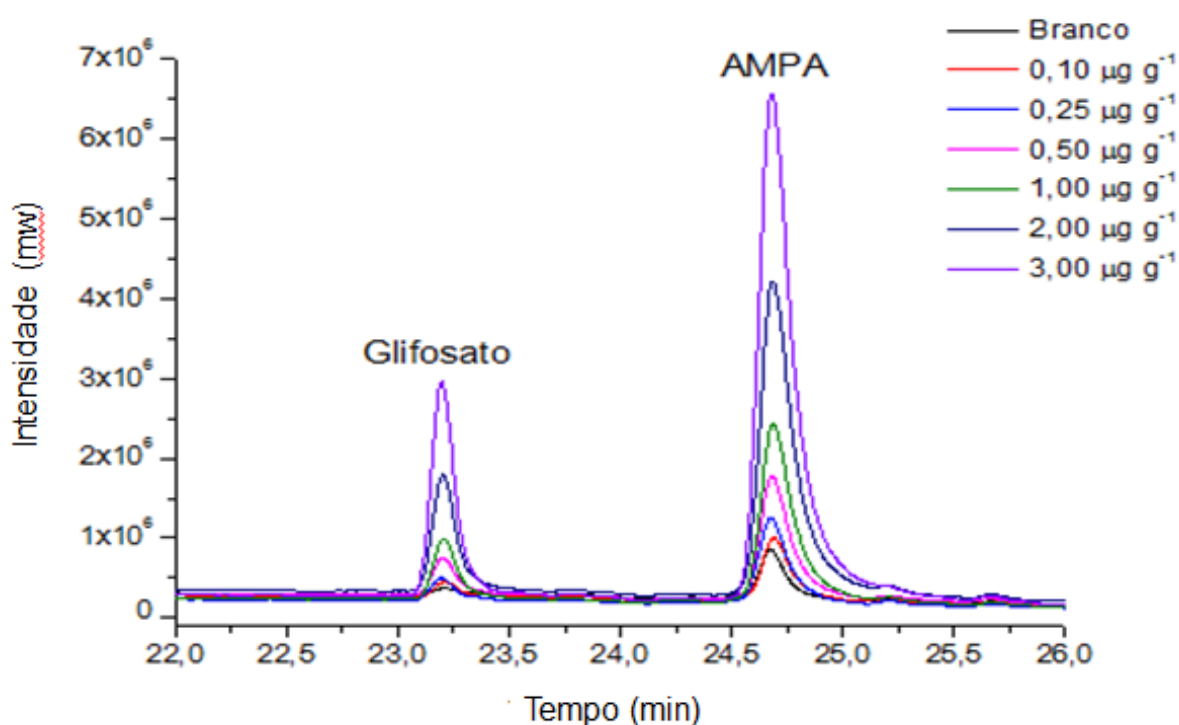
O método analítico para separação do glifosato e AMPA de matrizes complexas envolve predominantemente o uso de técnicas cromatográficas (Stalicas e Konidori, 2001). A extração alcalina tem sido comumente utilizada para a extração do glifosato de matrizes sólidas. O reagente KH_2PO_4 é empregado como extrator devido seu papel de ocupar os sítios de ligação onde estão adsorvidas as moléculas de glifosato, visto a similaridade das estruturas químicas em ambos os compostos. Por outro lado, a elevação do pH utilizando o NH_4OH torna negativa a carga líquida do glifosato, rompendo a interação com a matéria orgânica. Na etapa de extração alcalina, além do glifosato, são extraídos componentes que formam a matéria orgânica, como o ácido húmico, fúvico, humina (Meuer et al., 2006). Torna-se essencial o uso de técnicas de *clean up*, como o uso de extração em fase sólida.

O método de derivatização com FMOC seguido de análise cromatográfica por CLAE acoplado ao detector de fluorescência aumenta consideravelmente a sensibilidade do método, quando comparado a CLAE acoplado ao detector ultravioleta, por exemplo. O método desenvolvido baseou-se no trabalho de Druart et al. (2011), entretanto adequações foram necessárias para a identificação dos compostos.

O método cromatográfico apresentou boa seletividade, sendo capaz de separar os analitos e não apresentou nenhum pico cromatográfico de interferentes próximos aos picos de interesse (Figura 4). Os tempos de retenção dos analitos foram de 23,2 e 24,7

minutos para o glifosato e AMPA, respectivamente. Considerando a complexidade das matrizes estudadas, em todas as corridas cromatográficas foram injetadas soluções padrões de glifosato e AMPA, para confirmação da identidade dos picos.

Figura 2.4. Cromatograma da construção das curvas analíticas de Glifosato e AMPA em solo. Eluição por gradiente utilizando fase móvel ACN: Água acidificada (H_3PO_4 0,05%), coluna de fase reversa (ACE C18, 250 x 4,6 mm, 5,0 μm), CLAE-FD com comprimentos de excitação de 260nm e emissão 317nm, vazão de 1,0 mL min^{-1} e volume de injeção de 20,0 μL .



Fonte: Autor, 2017.

A Tabela 2 apresenta os parâmetros de validação de extração e análise cromatográfica nas diferentes matrizes.

Tabela 2. Limites de detecção (LD), de quantificação (LQ) e coeficiente de determinação (r^2), coeficiente angular (a), coeficiente linear (b), para as curvas de glifosato e AMPA nas matrizes água, solo e sedimento.

Matriz ¹	Glifosato					AMPA				
	A	b	LD	LQ	r^2	a	B	LD	LQ	r^2
Água	27105,6	3429,8	0,20	0,62	0,998	43800,5	3769,7	0,03	0,09	0,999
Solo	34643,4	3806,3	0,06	0,19	0,998	94691,0	13072,8	0,07	0,21	0,998
Sedimento	26702,8	2108,6	0,13	0,39	0,996	80049,6	-891,7	0,27	0,82	0,984

¹Valores médios de triplicatas; LD e LQ para amostras de água expressos em $\mu\text{g L}^{-1}$; Em amostras de solo e sedimento expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$.

As curvas analíticas tiveram diferentes limites de detecção (LD), quantificação (LQ) e linearidade, variando de acordo com a matriz (Tabela 2). Os maiores valores nos limites de detecção e quantificação foram encontrados nos sedimentos e solo, isto se deve pela complexidade dessas matrizes que geram elevado sinal/ruído na linha de base dos cromatogramas.

Druart et al. (2011), encontraram em seu estudo com solo argiloso, utilizando detector por fluorescência, limites de detecção de 103 e 16 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e limites de quantificação de 172 e 28 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para glifosato e AMPA, respectivamente. Os limites encontrados para solo e sedimento neste estudo não se mostraram tão sensíveis na detecção e quantificação dos analitos quando comparados a outros (Dollinger et al., 2015; Sasal et al., 2016). Tal fato pode estar associado ao tipo de solo estudado que favorece a adsorção devida as suas características físico-químicas.

Para a obtenção da curva analítica, foi determinada primeiramente a faixa de trabalho. A faixa de trabalho estabelecida para o solo foi de 0,05 a 3,0 $\mu\text{g g}^{-1}$, para o sedimento 0,05 a 3,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ e para a água de 0,010 a 150 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os dados de coeficiente linear e angular para as diferentes matrizes estão descritos na Tabela 2.

A avaliação da precisão do método foi realizada nas três matrizes, em três diferentes concentrações (baixa, média e alta) de cada matriz. Como resposta avaliou-se o coeficiente de variação entre as injeções e entre as concentrações. O método desenvolvido apresentou boa precisão, visto que os coeficientes de variação não ultrapassaram 20%, (apêndice 2), em concordância com o Inmetro (2010).

O teste t de Student utilizado para a determinação do efeito matriz comprovou com 95% de confiança que existe diferenças significativas entre as curvas analíticas preparadas nas matrizes solo, sedimento e água de rio (com características similares a da

água coletada no reservatório na base das parcelas) da curva analítica preparada em água ultrapura (apêndice 3) e por esta razão deve-se utilizar as curvas nas próprias matrizes para quantificar os analitos.

Os percentuais de recuperação dos analitos foram considerados satisfatórios, chegando a 106 e 108% em água, 72 e 120% em solo e 111 e 63% em sedimento para glifosato e AMPA, respectivamente.

Araújo et al. (2001), utilizaram KOH 0,50 mol L⁻¹ e NaOH 1,0 mol L⁻¹ como solventes extratores e as recuperações não passaram dos 40% em solos argilosos. O solo utilizado no presente trabalho foi classificado como muito-argiloso (65%), característico da região do oeste do Paraná, mostrando assim a eficiência da extração pelos solventes utilizados neste trabalho.

3.5.3. Análise das Amostras

As amostras de solo foram analisadas durante dois períodos distintos do ano de 2017 (Tabela 3), compreendo duas safras agrícolas.

Tabela 3. Resultados do teor de glifosato e AMPA na matriz solo nos tratamentos com e sem terraço durante o período estudado.

Data da coleta	Com Terraço		Sem Terraço	
	Glifosato	AMPA	Glifosato	AMPA
	----- $\mu\text{g g}^{-1}$ -----			
19/01/2017	< LD	0,80 ^C	< LD	0,77 ^D
26/01/2017	< LD	0,72 ^D	< LD	0,83 ^C
02/02/2017	< LD	0,73 ^D	< LD	1,11 ^A
09/02/2017	< LD	0,85 ^C	< LD	0,83 ^C
16/02/2017	< LD	1,11 ^A	< LD	0,99 ^B
06/03/2017	< LD	0,50 ^G	< LD	0,72 ^E
05/09/2017	0,21 ^B	0,55 ^{EF}	0,22 ^B	0,63 ^F
12/09/2017	< LD	0,52 ^{EFG}	< LD	0,55 ^G
19/09/2017	0,29 ^B	1,01 ^B	D	0,65 ^F
26/09/2017	< LD	0,51 ^{FG}	D	0,51 ^H
03/10/2017	D	0,56 ^E	0,25 ^B	0,64 ^F
10/10/2017	0,49 ^A	1,11 ^A	0,49 ^A	0,84 ^C

< LD – Valor menor que o limite de detecção; D – Detectado, porém não quantificado. Valores médios de duas replicatas. Letras diferentes indicam diferenças significativas entre os valores de uma mesma área em diferentes coletas ($p < 0,05$).

Os resultados demonstram que não existe diferença significativa ($p < 0,05$) nos teores encontrados no solo entre os tratamentos avaliados (parcela com e sem terraço). Isto se deve ao fato da aplicação de pesticidas ser feita de forma homogênea em toda a área.

No primeiro período de coleta (19/01 a 06/03) a última aplicação do herbicida ocorreu próximo ao final do mês de novembro de 2016. Os resultados da Tabela 3 mostram a ausência de glifosato em todas as amostras provenientes da primeira coleta, em contrapartida foi possível quantificar o AMPA, seu principal produto de transformação, em todas as amostras.

Em solos Noruegueses sob baixas temperaturas o tempo de meia vida para ambos os analitos variou de 15 a 28 meses (Stenrod et al., 2005). Resultados similares foram encontrados por Laitinen et al. (2009) em solos de textura média na Finlândia, onde observou-se teores de glifosato e AMPA mesmo depois de 20 meses após a aplicação do produto. Araújo (2001) observou em seu estudo com Latossolo vermelho que o tempo de meia vida para o glifosato foi de 22 dias, sendo observada a presença de AMPA após este período mesmo em áreas sem histórico de aplicação do herbicida. No presente estudo o intervalo entre a pulverização do glifosato e o calendário da primeira coleta foi superior a 40 dias, não sendo possível detectar a presença de glifosato, somente de AMPA.

No segundo período de coleta (05/09 a 10/10), foi possível detectar a molécula de glifosato em algumas das semanas avaliadas, visto a proximidade da última aplicação que ocorreu no dia 28/08. As concentrações de AMPA variaram de 0,51 a 1,11 $\mu\text{g g}^{-1}$, sendo encontrada em todas as amostras analisadas. Grandcoin, Piel e Baurès (2017) mencionam que apesar de poder ser rapidamente biodegradado no solo, o glifosato tem sido considerado “pseudopersistente”, pois seu aporte no solo é contínuo.

Mesmo que o glifosato não tenha sido encontrado, seu principal produto de transformação foi quantificado em todas as amostras analisadas.

A tabela 4 apresenta os resultados das análises do sedimento do rio, coletado a montante das parcelas.

Tabela 4. Resultado da concentração de glifosato e AMPA nas amostras de sedimento de fundo do córrego durante o período estudado

Data da coleta	Glifosato	AMPA
	----- $\mu\text{g g}^{-1}$ -----	
19/01/2017	D	D
26/01/2017	< LD	D
02/02/2017	< LD	D
09/02/2017	< LD	D
16/02/2017	< LD	D
06/03/2017	< LD	D
05/09/2017	D	D
12/09/2017	< LD	< LD
19/09/2017	D	< LD
26/09/2017	D	D
03/10/2017	D	< LD
10/10/2017	D	D

< LD – Valor menor que o limite de detecção; D – Detectado, porém não quantificado. Valores médios de duas replicatas.

As amostras de sedimento do fundo do rio apresentaram teores de glifosato e AMPA em algumas das semanas analisadas, não podendo ser quantificados devido ao limite de quantificação da metodologia. Tal resultado indica certa contaminação do curso hídrico pelos analitos e a deposição dos mesmos no ambiente. Mesmo com as estruturas dos terraços na propriedade a contaminação indicou persistência, sendo detectado em quase todas as amostras. A literatura indica que concentrações de glifosato e AMPA foram encontradas em amostras de sedimento em áreas próximas de cultivo, sendo observada uma diminuição dessas concentrações devido aos eventos de chuvas em decorrência do fluxo da água e carregamento (lavagem) dessas porções (Peruzzo et al., 2008; Grandcoin, Piel e Baurès, 2017).

As amostras de água provenientes do reservatório das parcelas foram analisadas somente no segundo período de coleta em ambas as parcelas (Tabela 5).

Tabela 5. Resultado das concentrações de glifosato e AMPA nas amostras de água coletadas no reservatório da base das parcelas nos tratamentos com e sem terraço durante o período estudado

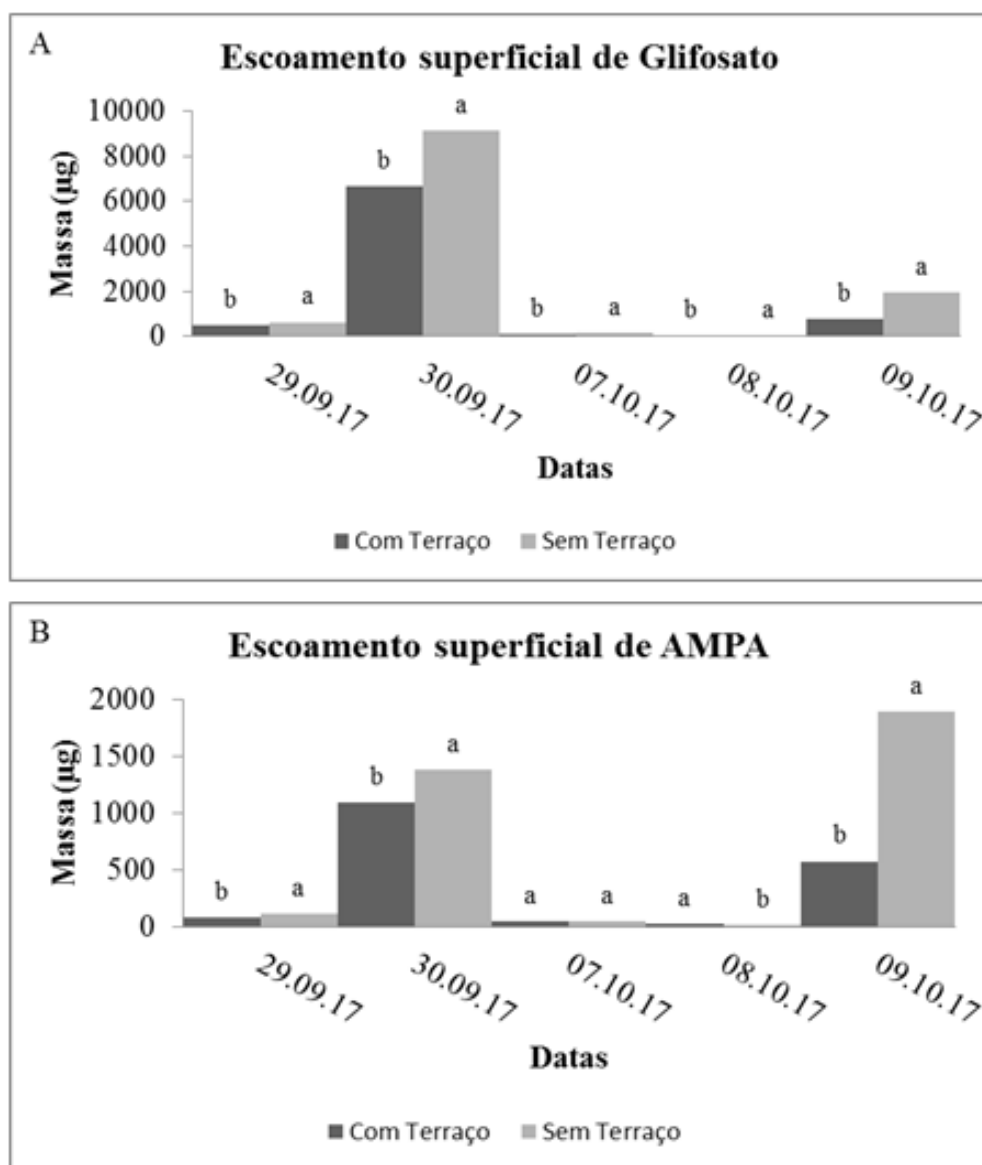
Data da coleta	Precipitação	Com Terraço			Sem Terraço		
		Glifosato	AMPA	Volume escoado	Glifosato	AMPA	Volume escoado
	Mm	-----µg L⁻¹-----		L	-----µg L⁻¹-----		L
29/09/2017	25	24,56 ^A	3,96 ^A	20,11	20,74 ^B	3,72 ^B	30,16
30/09/2017	70	24,09 ^A	3,94 ^A	276,46	31,24 ^A	4,75 ^A	291,5
07/10/2017	20	3,09 ^B	1,58 ^C	30,16	3,47 ^D	1,33 ^D	35,19
08/10/2017	10	0,56 ^C	0,50 ^E	52,78	0,55 ^E	0,16 ^G	55,29
09/10/2017	15	2,71 ^B	2,08 ^B	276,46	3,88 ^C	3,78 ^B	> 500,0

< LD – Valor menor que o limite de detecção; D – Detectado, porém não quantificado. Valores médios de duas replicatas. Letras diferentes indicam diferenças significativas entre os valores de uma mesma área em diferentes coletas ($p < 0,05$).

As concentrações de glifosato nas amostras de água das parcelas variaram de 0,55 a 31,24 µg L⁻¹. Mesmo com um mês de estiagem após a aplicação do produto (28/08) até a primeira amostra de água coletada nas parcelas (29/09), concentrações relativamente altas foram encontradas em ambas as parcelas, sendo que as maiores concentrações foram obtidas nos dois primeiros eventos de chuva. As amostras apresentaram diferença significativa dentro de uma mesma área no decorrer do tempo, porém não foi observada diferença entre as concentrações das duas parcelas ($p < 0,05$).

A quantidade de glifosato (massa) transportada pelo escoamento superficial pode ser estimada através da concentração encontrada nas amostras e o volume de água escoado em cada parcela. A figura 5 mostra a quantidade de glifosato e AMPA escoado em cada parcela.

Figura 2.5. Quantidade de glifosato escoada em cada parcela (A); Quantidade de AMPA escoada (B).



Letras diferentes indicam diferenças significativas entre os valores das duas parcelas em uma mesma coleta ($p < 0,05$).

Fonte: Autor, 2017.

Os resultados demonstram que existe diferença significativa ($p < 0,05$) entre as parcelas em relação à quantidade (massa) de analito carregado no escoamento superficial em cada evento de pluviométrico. Utilizando a massa final dos filtros das amostras de água, menos a massa inicial, observou-se que a quantidade de material particulado carregado no processo erosivo durante os eventos de chuva é 2,2 vezes

maior na área sem terraço que na área com a estrutura, o que era de se esperar, já que a prática conservacionista de terraceamento é bem conhecida e relatada na literatura por este motivo. Além de diminuir o assoreamento do rio, como é de se esperar, o sistema de terraceamento proporciona também um menor aporte do analito ligado a este material particulado no córrego.

Este material normalmente é exportado para partes baixas do relevo da bacia hidrográfica, como os cursos hídricos. Aparicio et al. (2015), encontraram concentrações de até $11,4 \mu\text{g L}^{-1}$ de glifosato em amostras de água de córregos na Argentina. A diferença entre a quantidade de glifosato e AMPA transportado pelo escoamento superficial só não é maior pelo fato de ter sido necessária a abertura da base do último terraço que retém esta água para a instalação da calha e das caixas para a coleta das amostras.

Este resultado reafirma a importância dos terraços em áreas agrícolas, pois eles atuam como barreira física impedindo que a água e o sólido em suspensão do escoamento superficial cheguem aos cursos hídricos e contaminem o ambiente.

3.6. CONCLUSÕES

O método cromatográfico se mostrou sensível para a análise das amostras de água, solo e sedimento, apresentando boa repetibilidade. O processo de extração apresentou boa recuperação e efeito de matriz foi observado, sendo essencial a quantificação dos analitos glifosato e AMPA nas matrizes solo, sedimento e água, a partir de uma curva analítica preparada na própria matriz.

A determinação do glifosato e AMPA nas matrizes avaliadas não apresentaram diferenças significativas quando consideradas as concentrações dos analitos nas parcelas com e sem terraceamento. A avaliação do efeito do escoamento superficial dos analitos foi possível a partir do transporte de massa, considerando os volumes de água provenientes dos eventos pluviométricos. Assim, ficou evidente o papel do terraceamento como barreira ao escoamento de água contendo material particulado.

A presença de glifosato e AMPA no sedimento de fundo de rio foi apenas detectada, não atingindo limites para ser quantificado pelo método.

3.7. REFERÊNCIAS

Abakerli, R. B.; Fay, E. F. Método para extração de resíduos de glifosato e ampa de solo e sedimento. In: II Congresso virtual Iberoamericano sobre gestión de calidad en laboratorios. **Anais...** Jaguariuna. 2003. p. 1-7.

ADAPAR – Agência de Defesa Agropecuária do Paraná. Portaria nº 202, de 19 de julho de 2017. Estabelece o período do vazio sanitário, as datas limites para a semeadura e colheita da soja, e outras medidas para o controle da ferrugem asiática (*Phakopsora pachyrhizi*) no Estado do Paraná. **Legislação do Estado do Paraná**, Curitiba, 21 de Julho de 2017. Disponível em: http://www.adapar.pr.gov.br/arquivos/File/GABINETE/PORTARIAS/2017/202_17.pdf Acesso em: 29 de Ago. 2017.

ADAPAR – Agência de Defesa Agropecuária do Paraná. Comércio e Uso de Agrotóxicos e afins e Prestação de Serviços Fitossanitários. Disponível em: <<http://www.adapar.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=105>> Acesso em: 26 de Nov. 2017.

Alvares, A. C.; Stape, J. L.; Sentelhas, P. C.; Gonçalves, J. L. M.; Sparovek, G. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**. v. 6, p. 711-728, 2013.

Amarante Jr., O. P.; Santos, T. C. R.; Brito, N. M.; Ribeiro, M. L. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química Nova**. v. 25, n. 4, 589-593, 2002.

Andrighetti, M. S.; Nachtigall, G.R.; Queiroz, S. C. N.; Ferracini, V. L.; Ayub, M. A. S. Biodegradação de glifosato pela microbiota de solos cultivados com macieira. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 38, p. 1643-1653. 2014.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 899, de 29 de maio de 2003. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, 02 de Jun. de 2003.

Aparecido, C. F. F.; Brandão, L. M. Estudo de locação de terraço em nível usando equipamentos topográficos e elaboração de mapas na cultura da cana-de açúcar. **Organizações e Sociedade**, Iturama (MG), v. 4, n. 2, p. 5-17, jul./dez. 2015.

Aparicio, V. C.; Gerónimo, E.; Marino, D.; Primost, J.; Carriquiriborde, P.; Costa, J. L. Environmental fate of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters and soil of agricultural basins. **Chemosphere**, v. 1, p. 1-8, 2013.

Araújo, A. S. F. **Biodegradação, extração e análise de glifosato em dois tipos de solos**. 83 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Setor de Microbiologia Agrícola. Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba – SP, 2002.

Araújo, A. S. F.; Monteiro, R. T. R.; Abakerli, R. B. Effect of glyphosate on the microbial activity of two Brazilian soils. **Chemosphere**, v. 52, p. 799–804, 2003.

Aulakh, J. S.; Malik, A. K.; Kaur, V.; Schmitt-kopplin, P. A. Review on Solid Phase Micro Extraction – High Performance Liquid Chromatography (SPME- HPLC) Analysis of Pesticides. **Analytical Chemistry**, v. 35, p. 71-85, 2005.

Baez, M. E.; Fuentes, E.; Espina, M. J.; Espinoza, J. Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in aqueous soil matrices: A critical analysis of the 9-fluorenylmethyl chloroformate derivatization reaction and application to adsorption studies. **Journal Sep. Science**, v.37, p. 3125–3132, 2014.

Bandeira, D. D.; Munaretto, J. S.; Rizzetti, T. M.; Ferronato, G.; Prestes, O. D.; Martins, M. L.; Zanella, R.; Adaime, M. B. Determinação de resíduos de agrotóxicos em leite bovino empregando método QuEChERS modificado e CG-MS/MS. **Química Nova**, v. 37, p. 900-907, 2014.

Borggaard, O. L.; Gimsing, A. L. Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review. **Pest Management Science**, v. 64, p. 441–456, 2008.

Botero-Coy, A. M.; Ibáñez, M.; Sancho, J. V.; Hernández, F. Improvements in the analytical methodology for the residue determination of the herbicide glyphosate in soils by liquid chromatography coupled to mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1292, p. 132– 141, 2013.

Brasil, E. C.; Alves, V. M. C.; Mariel, I. E.; Pitta, G. V. E.; Carvalho, J. G. C. Rhizosphere properties of maize genotypes with contrasting phosphorus efficiency. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, p. 171-181, 2011.

Chang, Y.; Zhang, Z.; Hao, J.; Yang, W.; Tang, J. A simple label free colorimetric method for glyphosate detection based on the inhibition of peroxidase-like activity of Cu(II). **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 228, p. 410-415, 2016.

Coutinho, C. F. B.; Mazo, L. H. Complexos metálicos com o herbicida glifosato: revisão. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1038-1045, 2005.

Dollinger, J.; Dagès, C.; Voltz, M. Glyphosate sorption to soils and sediments predicted by pedotransfer functions – Review. **Environmental Chemistry Lett**, v.13, p. 293–307, 2015.

Druart, C.; Delhomme, O.; Vaufléury, A.; Ntcho, E.; Millet, M. Optimization of extraction procedure and chromatographic separation of glyphosate, glufosinate and aminomethylphosphonic acid in soil. **Chem.**, v. 399, p. 1725–1732, 2011.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Manual de métodos de análise de solo. Embrapa Solos; **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. 1997.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Mapa simplificado de solos do estado do Paraná. Embrapa Solos; **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**, 2012.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária; Sistema Brasileiro de Classificação do solo. Embrapa Solos; **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. 3ª edição, Brasília – DF; 2013.

Gerritse, R. G.; Beltran, J.; Hernandez, F.; Adsorption of atrazine, simazine, And glyphosate in soil of the gngangara mound, western australia. **Australian Journal of soil research**, v. 34, p. 599-607, 1996.

Grandcoin, A.; Piel, S.; Baurès, E. Aminomethylphosphonic acid (AMPA) in natural waters: Its sources, behavior and environmental fate. **Water Research**, v. 117, p. 187-197, 2017.

Hinsinger, P.; Plassard, C.; Tang, C.; Jaillard, B. Origins of root-induced pH changes in the rhizosphere and their responses to environmental constraints: A review. **Plant Soil**, v. 248, p. 43-59, 2003.

IAPAR – Instituto Agrônomo do Paraná. **Produtividade da soja no entorno do reservatório de Itaipu**. Londrina - PR, p. 217, 2015.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **Orientação sobre validação de métodos analíticos**. DOQ-CGCRE-008. Revisão 05, p. 31, 2016.

Itaipu Binacional. **Relatório sobre as microbacias de estudo para o projeto de monitoramento de micropoluentes (Glfosato e Atrazina)**. Divisão de Apoio Operacional. Foz do Iguaçu – PR, p. 79, 2016.

Laitinen, P.; Rämö, S.; Nikunen, U.; Jauhiainen, L.; Siimes, K.; Turtola, E. Glyphosate and phosphorus leaching and residues in boreal sandy soil. **Plant Soil**, v. 323, p. 267–283, 2009.

Lupi, L.; Miglioranza, K. S. B.; Aparicio, V. C.; Marino, D.; Bedmar, F.; Wunderlin, D.A. Occurrence of glyphosate and AMPA in an agricultural watershed from the southeastern region of Argentina. **Science of the Total Environment**, v. 536, p. 687-694, 2015.

Marschner, H. **Mineral nutrition of higher plants**. London, Academic, p. 889, 1995.

Meurer, E. J. **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Evangarf, p. 285, 2006.

Miles, C. J.; Moye, H. A. Extraction of Glyphosate Herbicide from Soil and Clay Minerals and Determination of Residues in Soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 36, p. 486–491, 1988.

Moraes, P. V. D.; Rossi, P. Comportamento ambiental do glifosato. **Scientia Agraria Paranaensis**, v. 9, p. 22-35, 2010.

Morillo, E.; Undabeytia, T.; Maqueda, C. Adsorption of glyphosate on the clay mineral Montmorillonite: Effect of Cu(II) in solution and adsorbed on the mineral. **Environmental Science e Thecnology**, v. 31, p. 3588-3592, 1997.

Okada, E.; Costa, J. L.; Bedmar, F. Adsorption and mobility of glyphosate in different soils under no-till and conventional tillage. **Geoderma**, v. 263, p. 78-85, 2016.

Peruzzo, P. J.; Porta, A. A.; Ronco, A. E. Levels of glyphosate in surface waters, sediments and soils associated with direct sowing soybean cultivation in north pampasic region of Argentina. **Environmental Pollution**, v. 156, p. 61-66, 2008.

Prata, F.; Lavorenti, A.; Regitano, J. B.; Tornisielo, V. L. Influência da matéria orgânica na sorção e dessorção do glifosato em solos com diferentes atributos mineralógicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 24, p. 947-951, 2000.

Queiroz, G. M. P.; Silva, M. R.; Bianco, R. J. F.; Pinheiro, A.; Kaufmann, V. Transporte de glifosato pelo escoamento superficial e por lixiviação em um solo agrícola. **Química Nova**, v. 34, p. 190-195, 2011.

Ramirez, C. E.; Bellmund, S.; Piero, R. G. A simple method for routine monitoring of glyphosate and its main metabolite in surface waters using lyophilization and LC-FLD + MS/MS. Case study: canals with influence on Biscayne National Park. **Science of the Total Environment**, v. 496, p. 389–401, 2014.

Rozane, D. E.; Romualdo, L. M.; Centurion, J. F.; Barbosa, J. C. Dimensionamento do número de amostras para avaliação da fertilidade do solo. **Ciências Agrárias**, v. 32, p. 111-118, 2011.

asal, M. C. Demonte, L. Cislighi, A. a bioud, E. A. Oszust, . D. ilson, M. . Michlig, N. Beldom nico, . . epetti, M. . Glyphosate Loss by Runoff and Its Relationship with Phosphorus Fertilization. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, p. 4444–4448, 2015.

SBCS/NEPAR – Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Núcleo Estadual do Paraná. **Manual de adubação e calagem para o estado do Paraná**, Curitiba, p. 482, 2017.

Scribner, E. A.; Battaglin, W. A.; Gilliom, R. J. J.; Meyer, M. T. T. **Concentrations of glyphosate, its degradation product, aminomethylphosphonic acid, and glufosinate in ground- and surface-water, rainfall, and soil samples collected in the United States, 2001 e 06**. Scientific Investigations Report, p. 1-121, 2007.

Silva, B. M.; Silva, P. R. D.; Rezende, M. O. O. Desenvolvimento de metodologia verde por HPLC/UV para determinação de glifosato em amostras ambientais de solo. **Eclética Química**, v. 40, p.106-116, 2015.

SINDIVEG – Sindicato nacional da indústria de produtos para a defesa vegetal. **Dados de utilização de pesticidas por estados Brasileiro**. 2016. Disponível em: <<http://sindiveg.org.br/balanco-2015-setor-de-agroquimicos-confirma-queda-de-vendas/>> Acesso em: 26 de Jun. de 2017.

Souza, L. H.; Novais, R. F.; Alvarez, V. V. H.; Villani, E. M. A. Efeito do pH do solo rizosférico e não rizosférico de plantas de soja inoculadas com *bradyrhizobium japonicum* na absorção de boro, cobre, ferro, manganês e zinco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, p. 1641-1652, 2010.

Souza, T. A.; Matta, M. H. R.; Montagner, E.; Abreu, A. B. G. Estudo de recuperação de glifosato e Ampa derivados em solo utilizando-se resinas nacionais. **Química Nova**, v. 29, p. 1372-1376, 2006.

Stalicas, C. D.; Konidari, C, N. Analytical methods to determine phosphonic and amino acid group-containing pesticides. **Journal Chromatography A**, v. 907, p. 1-19, 2001.

Stenrod, M.; Eklo, O. M.; Charnay, M. P.; Benoit, B. Effect of freezing and thawing on microbial activity and glyphosate degradation in two Norwegian soils. **Pest Management Science**, v. 61, p. 887–898, 2005.

Taiz L, Zeiger E. **Fisiologia vegetal**. São Paulo, Artmed, p. 719, 2004.

Todorovic, G. R.; Rampazzo, N.; Mentler, A.; Blum, W. E.; Eder, A.; Strauss, P. Influence of soil tillage and erosion on the dispersion of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in agricultural soils. **International Agrophysics**, v. 28, p. 93-100, 2014.

Toni, L. R. M.; Santana, D.; Zaia, D. A. M. Adsorção de glifosato sobre solos e minerais. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 829-833, 2006.

4. CONCLUSÃO GERAL

Diversos trabalhos têm sido realizados visando compreender melhor o comportamento do glifosato e de seu principal metabólito no ambiente. No entanto, a grande variação entre os fatores ambientais envolvidos em locais de avaliação acabam fornecendo diferentes resultados para o mesmo analito. A dificuldade na avaliação está diretamente relacionada com o tipo de solo analisado, já que o processo de extração deste analito do solo, devido à complexidade das interações deste herbicida com os diferentes componentes do solo varia caso a caso.

Devido à sua ampla utilização é necessária a avaliação contínua e a busca pelo conhecimento do comportamento deste analito no ambiente, visto a inexistência de valores máximos permitidos na legislação para solo e sedimento.

5. REFERÊNCIAS

Abakerli, R. B.; Fay, E. F. Método para extração de resíduos de glifosato e ampa de solo e sedimento. In: II Congresso virtual Iberoamericano sobre gestión de calidad en laboratorios. **Anais...** Jaguariuna. 2003. p. 1-7.

ADAPAR – Agência de Defesa Agropecuária do Paraná. Portaria nº 202, de 19 de julho de 2017. Estabelece o período do vazio sanitário, as datas limites para a semeadura e colheita da soja, e outras medidas para o controle da ferrugem asiática (*Phakopsora pachyrhizi*) no Estado do Paraná. **Legislação do Estado do Paraná**, Curitiba, 21 de Julho de 2017. Disponível em: http://www.adapar.pr.gov.br/arquivos/File/GABINETE/PORTARIAS/2017/202_17.pdf Acesso em: 29 de Ago. 2017.

ADAPAR – Agência de Defesa Agropecuária do Paraná. Comércio e Uso de Agrotóxicos e afins e Prestação de Serviços Fitossanitários. Disponível em: <<http://www.adapar.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=105>> Acesso em: 26 de Nov. 2017.

Alencar, D. B. S.; Silva, C. L.; Oliveira, C. A. S. Influência da precipitação no escoamento superficial em uma microbacia hidrográfica do distrito federal. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 26, n. 1, p. 103-112, jan./abril. de 2006.

Alvares, A. C.; Stape, J. L.; Sentelhas, P. C.; Gonçalves, J. L. M.; Sparovek, G. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**. v. 6, p. 711-728, 2013.

Amarante Jr., O. P.; Santos, T. C. R.; Brito, N. M.; Ribeiro, M. L. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química Nova**. v. 25, n. 4, 589-593, 2002.

Amarante Jr., O. P.; Santos, T. C. R. Métodos de extração e determinação do herbicida glifosato: breve revisão. **Química Nova**. v. 25, n. 3, p. 420-428, 2002.

Andrades, T. O.; Ganini, R. N. Revolução verde e a apropriação capitalista. **Revista Centro de Ensino Superior de Juiz de Fora**, v. 21, p. 43-56, 2007.

Andrighetti, M. S.; Nachtigall, G.R.; Queiroz, S. C. N.; Ferracini, V. L.; Ayub, M. A. S. Biodegradação de glifosato pela microbiota de solos cultivados com macieira. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 38, p. 1643-1653. 2014.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 899, de 29 de maio de 2003. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, 02 de Jun. de 2003.

Aparecido, C. F. F.; Brandão, L. M. Estudo de locação de terraço em nível usando equipamentos topográficos e elaboração de mapas na cultura da cana-de açúcar. **Organizações e Sociedade**, Iturama (MG), v. 4, n. 2, p. 5-17, jul./dez. 2015.

Aparicio, V. C.; Gerónimo, E.; Marino, D.; Primost, J.; Carriquiriborde, P.; Costa, J. L. Environmental fate of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters and soil of agricultural basins. **Chemosphere**, v. 1, p. 1-8, 2013.

Araújo, A. S. F. **Biodegradação, extração e análise de glifosato em dois tipos de solos**. 83 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Setor de Microbiologia Agrícola. Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba – SP, 2002.

Araújo, A. S. F.; Monteiro, R. T. R.; Abakerli, R. B. Effect of glyphosate on the microbial activity of two Brazilian soils. **Chemosphere**, v. 52, p. 799–804, 2003;.

Aulakh, J. S.; Malik, A. K.; Kaur, V.; Schmitt-kopplin, P. A. Review on Solid Phase Micro Extraction – High Performance Liquid Chromatography (SPME- HPLC) Analysis of Pesticides. **Analytical Chemistry**, v. 35, p. 71-85, 2005.

Aquino, S. **Degradação do Herbicida Glifosato e suas formulações comerciais: Uma comparação entre processos eletroquímicos**. 137 f. Dissertação (Mestre em Ciências) – Setor de Química. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras – Departamento de Química, Ribeirão Preto – SP, 2009.

Baez, M. E.; Fuentes, E.; Espina, M. J.; Espinoza, J. Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in aqueous soil matrices: A critical analysis of the 9-fluorenylmethyl chloroformate derivatization reaction and application to adsorption studies. **Journal Sep. Science**, v.37, p. 3125–3132, 2014.

Bandeira, D. D.; Munaretto, J. S.; Rizzetti, T. M.; Ferronato, G.; Prestes, O. D.; Martins, M. L.; Zanella, R.; Adaime, M. B. Determinação de resíduos de agrotóxicos em leite bovino empregando método QuEChERS modificado e CG-MS/MS. **Química Nova**, v. 37, p. 900-907, 2014.

Barja, B. C.; Afonso, M. S. Aminomethylphosphonic and glyphosate adsorption onto goetite: a comparative study. **Environment Science Technologic**, v. 39, p. 585-582, 2005.

Bernal, J.; Martin, M. T.; Soto, M. E.; Nozal, M. J.; Marotti, I.; Dinelli, G.; Bernal, J. L. Development and Application of a Liquid Chromatography-Mass Spectrometry Method to Evaluate the Glyphosate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 1, p. 1-10, Abril de 2012.

Borggaard, O. L.; Gimsing, A. L. Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review. **Pest Management Science**, v. 64, p. 441–456, 2008.

Bortoluzzi, E. C.; Rheinheimer, D. S.; Goncalves, C. S.; Pellegrini, J. B. R.; Zanella, R.; Copetti, A. C. C. Contaminação de águas superficiais por Agrotóxicos em função do uso do solo numa microbacia hidrográfica de agudo, RS. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 4, p. 881-887, 2006.

Botero-Coy, A. M.; Ibáñez, M.; Sancho, J. V.; Hernández, F. Improvements in the analytical methodology for the residue determination of the herbicide glyphosate in soils by liquid chromatography coupled to mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1292, p. 132–141, 2013.

Brasil, E. C.; Alves, V. M. C.; Mariel, I. E.; Pitta, G. V. E.; Carvalho, J. G. C. Rhizosphere properties of maize genotypes with contrasting phosphorus efficiency. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, p. 171-181, 2011.

Brasil. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. **Ministério da Saúde**. Brasília – DF, 12 de Dezembro de 2011. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/anexo/anexo_prt2914_12_12_2011.pdf> Acesso em: 26 de Abril de 2017.

Carvalho, L. B.; Bianco, S.; Pitelli, R. A.; Bianco, M. S. Estudo comparativo do acúmulo de massa seca e macronutrientes por plantas de milho var. BR-106 e *Brachiaria plantaginea*. **Planta Daninha**, v. 25, p. 293-301, 2007.

Castro, A. S. **Avaliação pontual da degradação e transporte do herbicida glifosato no solo da bacia do arroio Donato – Pejuçara (RS)**. 102 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 2005.

Catrinck, T. C. P. G.; Dias, A.; Aguiar, M. C. S.; Silvério, F. O.; Fidêncio, P. H.; Pinho, G. P. A Simple and Efficient Method for Derivatization of Glyphosate and AMPA Using 9-Fluorenylmethyl Chloroformate and Spectrophotometric Analysis. **Journal Brailian Cheminical Societive**, v. 25, n. 7, p. 1194-1199, 2014.

Cedergreen, N.; Strelbig, J. C. The toxicity of herbicides to non-target aquatic plants and algae: assessment of predictive factor and hazard. **Pesticide Management Science**, v. 61, p. 1152-1160, 2005.

CEE – Comunidade Economica Européia. Directiva 98/83/CE do Conselho de 3 de Novembro de 1998 relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX%3A31998L0083>> Acesso em: 26 de Nov. de 2017.

Chang, Y.; Zhang, Z.; Hao, J.; Yang, W.; Tang, J. A simple label free colorimetric method for glyphosate detection based on the inhibition of peroxidase-like activity of Cu(II). **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 228, p. 410-415, 2016.

Christoffoleti, P. J.; Ovejero, R. F. L.; Carvalho, J. C. Aspectos de resistência de plantas daninhas e herbicidas. **Associação Brasileira de Ação à Resistência de Plantas aos Herbicidas**, v. 2, p. 37-42, 2004.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o

seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Ministério do Meio Ambiente**, Brasília – DF, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>> Acesso em: 22 Nov. de 2017.

Coutinho, C. F. B.; Mazo, L. H. Complexos metálicos com o herbicida glifosato: revisão. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1038-1045, 2005.

Daouk, S.; Grandjean, D.; Chevre, N.; Alencastro, L. F.; Pfeifer, H. The herbicide glyphosate and its metabolite AMPA in the Lavaux vineyard area, western Switzerland: Proof of widespread export to surface waters. Part I: Method validation in different water matrices. **Journal of Environmental Science**, 48, p. 717–724, 2013.

Degani, A. L. G.; Cass, Q. B.; Vieira, P. C. Cromatografia um breve ensaio. **Química Nova na Escola**, v. 7, p. 14-23, 1998.

Ding, J.; Guo, H.; Liu, W.; Zhang, W.; Wang, J. Current progress on the detection of glyphosate in environmental samples. **Journal of Science and Applications: Biomedicine**, v. 3, p. 88-95, 2015.

Dollinger, J.; Dagès, C.; Voltz, M. Glyphosate sorption to soils and sediments predicted by pedotransfer functions – Review. **Environmental Chemistry Lett**, v.13, p. 293–307, 2015.

Druart, C.; Delhomme, O.; Vaufleury, A.; Ntcho, E.; Millet, M. Optimization of extraction procedure and chromatographic separation of glyphosate, glufosinate and aminomethylphosphonic acid in soil. **Chem.**, v. 399, p. 1725–1732, 2011.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Manual de métodos de análise de solo. Embrapa Solos; **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. 1997.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Mapa simplificado de solos do estado do Paraná. Embrapa Solos; **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**, 2012.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária; Sistema Brasileiro de Classificação do solo. Embrapa Solos; **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. 3ª edição, Brasília – DF; 2013.

EPA - United States Environmental Protection Agency. National Primary Drinking Water Regulations. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations#three>> Acesso em: 26 de Nov. de 2017.

Galli, A. J. B.; Montezuma, M. C.; Alguns aspectos da utilização do herbicida glifosato na agricultura. São Paulo – SP, Monsanto do Brasil, p. 66, 2005.

Gerritse, R. G.; Beltran, J.; Hernandez, F.; Adsorption of atrazine, simazine, And glyphosate in soil of the gnangara mound, western australia. **Australian Journal of soil research**, v. 34, p. 599-607, 1996.

Gomes, M. A. F.; Spadotto, C. A.; Pessoa, M. C. P. Y. Avaliação da vulnerabilidade natural do solo em áreas agrícolas: subsídio à avaliação do risco de contaminação do lençol freático por agroquímicos. **Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 12, p. 169-179, 2002.

Grandcoin, A.; Piel, S.; Baurès, E. Aminomethylphosphonic acid (AMPA) in natural waters: Its sources, behavior and environmental fate. **Water Research**, v. 117, p. 187-197, 2017.

Hanke, I.; Singer, H.; Hollender, J. Ultratrace-level determination of glyphosate, aminomethylphosphonic acid and glufosinate in natural waters by solid-phase extraction followed by liquid chromatography–tandem mass spectrometry: performance tuning of derivatization, enrichment and detection. **Environmental Chemistry**, v. 391, p. 2265–2276, 2008.

Hinsinger, P.; Plassard, C.; Tang, C.; Jaillard, B. Origins of root-induced pH changes in the rhizosphere and their responses to environmental constraints: A review. **Plant Soil**, v. 248, p. 43-59, 2003.

IAPAR – Instituto Agrônomo do Paraná. **Produtividade da soja no entorno do reservatório de Itaipu**. Londrina - PR, p. 217, 2015.

IAPAR – Instituto Agrônomo do Paraná. **Espaçamento entre terraços em sistema de plantio direto**. Londrina – PR, p. 51, 2015.

IBAMA – Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Relatório de Comercialização de Agrotóxicos**. Brasil, 2017. Disponível em: <<http://ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>> Acesso em 26 de Jun. de 2017.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Cidades**. Brasil, 2015. Disponível em:<<http://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=412770&search=parana/toledo|infograficos:-informacoes-completas>> Acesso em: 26 de Jun. de 2017.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Estatística da Produção Agrícola**. Maio, 2017. Disponível em: <<https://ww2.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/default.shtm>> Acesso em: 26 de Jun. de 2017.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **Orientação sobre validação de métodos analíticos**. DOQ-CGCRE-008. Revisão 05, p. 31, 2016.

IPARDES - Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social. **Indicadores de Desenvolvimento Sustentável por bacias hidrográficas do estado do Paraná**. 2013.

Itaipu Binacional. **Relatório sobre as microbacias de estudo para o projeto de monitoramento de micropoluentes (Glifosato e Atrazina)**. Divisão de Apoio Operacional. Foz do Iguaçu – PR, p. 79, 2016.

Koskinen, W. C.; Marek, L. J.; Hall, K. E. Analysis of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in water, plant materials and soil. **Pesticide Management Science**, v. 72, p. 423–432, 2015.

Laitinen, P.; Rämö, S.; Nikunen, U.; Jauhiainen, L.; Siimes, K.; Turtola, E. Glyphosate and phosphorus leaching and residues in boreal sandy soil. **Plant Soil**, v. 323, p. 267–283, 2009.

Lanças, F. M. **Validação de Métodos Cromatográficos de Análise**. 1ª Edição. Editora Rima, 2004.

Lupi, L.; Miglioranza, K. S. B.; Aparicio, V. C.; Marino, D.; Bedmar, F.; Wunderlin, D.A. Occurrence of glyphosate and AMPA in an agricultural watershed from the southeastern region of Argentina. **Science of the Total Environment**, v. 536, p. 687–694, 2015.

Magalhães, G. M. F. Análise da eficiência de terraços de retenção em sub-bacias hidrográficas do Rio São Francisco. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, p. 1109-1115, 2013.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Práticas de conservação de solo e Água**. Campina Grande – PB, p. 24, 2012.

Marchesan, E. D. **Eficiência agrônômica e comportamento de formulações de atrazina com taxas distintas de liberação em latossolo vermelho distroférrico**. 128 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Área de concentração: Sistema de produção vegetal, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco – PR, 2011.

Marschner, H. **Mineral nutrition of higher plants**. London, Academic, p. 889, 1995.

Martins Jr., H. **Estudo de determinação de resíduos de glifosato e ácido aminometilfosfônico (AMPA) em amostras de soja e água usando cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em tandem com ionização por electrospray (LC-ESI/MS/MS)**. 121 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Área de Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo – SP, 2005.

Merten, G. H.; Minella, J. P. Qualidade da água em bacias hidrográficas rurais: um desafio atual para a sobrevivência futura. **Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável**, v. 3, p. 33-38, 2002.

Meurer, E. J. **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Evangarf, p. 285, 2006.

Miles, C. J.; Moye, H. A. Extraction of Glyphosate Herbicide from Soil and Clay Minerals and Determination of Residues in Soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 36, p. 486–491, 1988.

MMA – Ministério do Meio Ambiente. **Agrotóxicos**. Brasil, 2017. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/agrotoxicos>> Acesso em: 27 de junho de 2017.

Moraes, P. V. D.; Rossi, P. Comportamento ambiental do glifosato. **Scientia Agraria Paranaensis**, v. 9, p. 22-35, 2010.

Morillo, E.; Undabeytia, T.; Maqueda, C. Adsorption of glyphosate on the clay mineral Montmorillonite: Effect of Cu(II) in solution and adsorbed on the mineral. **Environmental Science e Thecnology**, v. 31, p. 3588-3592, 1997.

Okada, E.; Costa, J. L.; Bedmar, F. Adsorption and mobility of glyphosate in different soils under no-till and conventional tillage. **Geoderma**, v. 263, p. 78-85, 2016.

Oliveira, T. K.; Carvalho, G. J.; Moraes, R. N. S. Plantas de cobertura e seus efeitos sobre o feijoeiro em plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 37, p. 1079-1087, 2002.

Peruzzo, P. J.; Porta, A. A.; Ronco, A. E. Levels of glyphosate in surface waters, sediments and soils associated with direct sowing soybean cultivation in north pampasic region of Argentina. **Environmental Pollution**, v. 156, p. 61-66, 2008.

Prado, H. **Pedologia fácil: aplicações**. Piracicaba - SP, fundação de apoio à pesquisa agrícola, p. 180, 2011.

Prata, F.; Lavorenti, A.; Regitano, J. B.; Tornisielo, V. L. Influência da matéria orgânica na sorção e dessorção do glifosato em solos com diferentes atributos mineralógicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 24, p. 947-951, 2000.

Queiroz, G. M. P.; Silva, M. R.; Bianco, R. J. F.; Pinheiro, A.; Kaufmann, V. Transporte de glifosato pelo escoamento superficial e por lixiviação em um solo agrícola. **Química Nova**, v. 34, p. 190-195, 2011.

Ramirez, C. E.; Bellmund, S.; Piero, R. G. A simple method for routine monitoring of glyphosate and its main metabolite in surface waters using lyophilization and LC-FLD + MS/MS. Case study: canals with influence on Biscayne National Park. **Science of the Total Environment**, v. 496, p. 389–401, 2014.

Ribani, M.; Bottoli, C. B. G.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F.; Melo, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, p. 771-780, 2004.

Roundup original - **Bula**. Monsanto do Brasil Ltda. Registrado no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA sob nº 00898793. 2017.

Roy, D. N.; Konar, S. K.; Banerjee, S.; Charles, D. A.; Thompson, D. G.; Prasad, R. Persistence, movement, and degradation of glyphosate in selected Canadian boreal forest soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 37, p. 437-440, 1989.

Rozane, D. E.; Romualdo, L. M.; Centurion, J. F.; Barbosa, J. C. Dimensionamento do número de amostras para avaliação da fertilidade do solo. **Ciências Agrárias**, v. 32, p. 111-118, 2011.

Sasal, M. C.; Demonte, L.; Cislighi, A.; Gabioud, E. A.; Oszust, J. D.; Wilson, M. G.; Michlig, N.; Beldom nico, H. R.; Repetti, M. R. Glyphosate Loss by Runoff and Its Relationship with Phosphorus Fertilization. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, p. 4444-4448, 2015.

SBCS/NEPAR – Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Núcleo Estadual do Paraná. **Manual de adubação e calagem para o estado do Paraná**, Curitiba, p. 482, 2017.

Scribner, E. A.; Battaglin, W. A.; Gilliom, R. J. J.; Meyer, M. T. T. **Concentrations of glyphosate, its degradation product, aminomethylphosphonic acid, and glufosinate in ground- and surface-water, rainfall, and soil samples collected in the United States, 2001 e 06**. Scientific Investigations Report, p. 1-121, 2007.

Silva, B. M.; Silva, P. R. D.; Rezende, M. O. O. Desenvolvimento de metodologia verde por HPLC/UV para determinação de glifosato em amostras ambientais de solo. **Eclética Química**, v. 40, p.106-116, 2015.

Silva, E. Jr. **Estudo da mobilidade do glifosato utilizado como capina química em um programa de recuperação de mata ciliar**. 118 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual Paulista, Araraquara – SP, 2010.

SINDIVEG – Sindicato nacional da indústria de produtos para a defesa vegetal. **Dados de utilização de pesticidas por estados Brasileiro**. 2016. Disponível em: <<http://sindiveg.org.br/balanco-2015-setor-de-agroquimicos-confirma-queda-de-vendas/>> Acesso em: 26 de Jun. de 2017.

Souza, T. A. **Avaliação de metodologia analítica de glifosato em solo por CG-EM**. 98 f. Dissertação (Mestrado em Química) Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande – MS, 2004.

Souza, L. H.; Novais, R. F.; Alvarez, V. V. H.; Villani, E. M. A. Efeito do ph do solo rizosférico e não rizosférico de plantas de soja inoculadas com *bradyrhizobium japonicum* na absorção de boro, cobre, ferro, manganês e zinco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, p. 1641-1652, 2010.

Souza, T. A.; Matta, M. H. R.; Montagner, E.; Abreu, A. B. G. Estudo de recuperação de glifosato e Ampa derivados em solo utilizando-se resinas nacionais. **Química Nova**, v. 29, p. 1372-1376, 2006.

Stalicas, C. D.; Konidari, C, N. Analytical methods to determine phosphonic and amino acid group-containing pesticides. **Journal Chromatography A**, v. 907, p. 1-19, 2001.

Stenrod, M.; Eklo, O. M.; Charnay, M. P.; Benoit, B. Effect of freezing and thawing on microbial activity and glyphosate degradation in two Norwegian soils. **Pest Management Science**, v. 61, p. 887-898, 2005.

Taiz L, Zeiger E. **Fisiologia vegetal**. São Paulo, Artmed, p. 719, 2004.

Todorovic, G. R.; Rampazzo, N.; Mentler, A.; Blum, W. E.; Eder, A.; Strauss, P. Influence of soil tillage and erosion on the dispersion of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in agricultural soils. **International Agrophysics**, v. 28, p. 93-100, 2014.

Toni, L. R. M.; Santana, D.; Zaia, D. A. M. Adsorção de glifosato sobre solos e minerais. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 829-833, 2006.

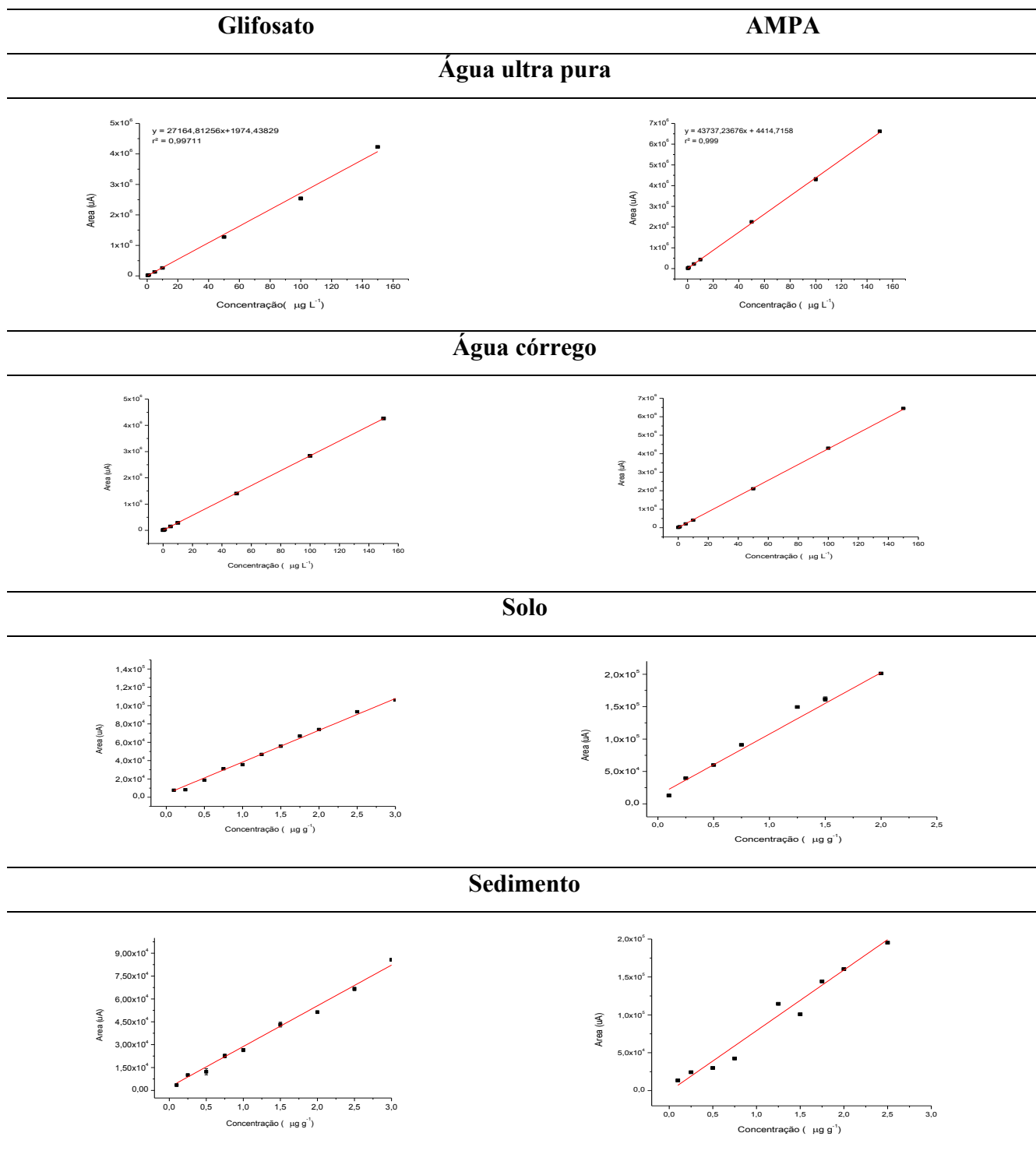
Velini, E. D.; Meschede, D. K.; Carbonari, C. A.; Trindade, M. L. B. **Glyphosate**. Fepaf, p. 493, 2009.

Weed science society of America. **Glycines (G/9) resistant weeds: by species and country**. Disponível em: <<http://www.weedscience.org/Summary/UspeciesMOA.asp?lstMOAID=12>>. Acesso em: 28 de Nov. de 2017.

Yamada, T.; Castro, P. R. C. Efeitos do glifosato nas plantas: Implicações fisiológicas e agrônômicas. **International Plant Nutrition Institute**, v. 119, p. 1-32, 2007.

APÊNDICES

Apêndice 1: Curvas analíticas das diferentes matrizes.



Apêndice 2: Precisão: Estudo de repetibilidade para diferentes matrizes.

Matriz	n	Concentração teórica dos analitos	Glifosato DPR (%)	AMPA DPR (%)
Solo ($\mu\text{g g}^{-1}$)	3	0,5	11,64	4,84
	3	1,0	3,98	1,61
	3	3,0	4,29	3,55
Sedimento ($\mu\text{g g}^{-1}$)	3	0,5	7,76	3,77
	3	1,0	4,68	2,19
	3	3,0	3,56	4,67
Água ($\mu\text{g L}^{-1}$)	3	1,0	4,70	1,46
	3	10,0	1,62	2,73
	3	100,0	2,21	3,23

DPR – Desvio padrão relativo; n – numero de amostras.

Apêndice 3: Efeito Matriz

O efeito matriz foi calculado a partir da construção das curvas analíticas para a determinação do valor de t_{calc} , utilizando as seguintes equações:

$$S_{\text{poll}} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)(s_1)^2 + (n_2 - 1)(s_2)^2}{(n_1 + n_2 - 2)}} \quad (\text{Eq. 7})$$

$$S_x = \frac{S_{\text{poll}}}{\sqrt{(n_1 \cdot n_2) / ((n_1 + n_2))}} \quad (\text{Eq. 8})$$

$$t = \frac{|x_1 - x_2|}{S_x} \quad (\text{Eq. 9})$$

n = número de pontos da curva;

s = desvio padrão relativo;

x = inclinação das curvas analíticas;

Tabela 6. Efeito Matriz

Analito	Água Ultra Pura / Água Córrego			Água Ultra Pura /Solo			Água Ultra Pura / Sedimento		
	GL	t _{calc}	t _{crit}	GL	t _{calc}	t _{crit}	GL	t _{calc}	t _{crit}
Glifosato	8	29,57	1,86	9	128,45	1,83	8	5,06	1,86
AMPA	9	35,20	1,83	8	261,43	1,86	8	86,77	1,86

GL- graus de liberdade; t_{calc}, valor do teste t student calculado; t_{crit}, valor de t student tabelado.

Os resultados de t_{cal} para cada matriz foram comparados com o t_{crit} tabelado e conclui-se com 95% de confiança que existe efeito de matriz, sendo assim, devem-se utilizar as curvas na matriz para quantificar os analitos em estudo.

RESUMO BIOGRÁFICO

Ronan Exterkoetter, filho de Anselmo Exterkoetter e Roseli Fuck Exterkoetter, nasceu em 28 de dezembro de 1990, em Angelina – SC. Com pais professores cresceu no perímetro urbano de sua cidade, mas sempre gostou de ter contato com o campo devido alguns familiares trabalharem com agricultura e pelo fato da base da economia do município natal ser voltada a produção de hortaliças.

Cursou todo o ensino fundamental e médio na Escola de Educação Básica Nossa Senhora em Angelina – SC. Em 2009 ingressou no curso de técnico em agropecuária pelo colégio agrícola de Camboriú – SC, onde concluiu o nível técnico em 2010. No ano seguinte (2011), deu início a graduação em Agronomia pela Universidade Federal de Santa Catarina – Campus Curitibanos, graduando-se em 2016. Neste mesmo ano, deu início ao mestrado em Ciência do Solo pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal do Paraná, sob orientação do professor Dr. Danilo Eduardo Rozane e co-orientação das professoras Dr(as). Marcela Boroski e Aline Theodoro Toci, professoras da Universidade Federal da Integração Latino Americana (UNILA).